

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'THOFF

FORTGEFÜHRT VON
K. F. BONHOEFFER

NEUE FOLGE
UNTER MITWIRKUNG VON

J. H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, J. A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSION-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, K. CRUSE-Clausthal, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, K. HAUFFE-Frankfurt/Main-Hoechst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-Aachen, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, K. NEUMANN-Gießen, W. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn., S. R. PALIT-Calcutta, L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDE-Frankfurt am Main, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, Z. G. SZABÓ-Szeged, H. S. TAYLOR-Princeton, N. J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Göttingen, E. WICKE-Münster, H. WITTE-Darmstadt

HERAUSGEGEBEN VON
TH. FÖRSTER, W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 26
MIT 163 ABBILDUNGEN IM TEXT



FRANKFURT AM MAIN 1960
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 26

Heft 1 und 2

Ausgegeben im Oktober 1960

<i>F. Becker und F. Spalink</i> , Untersuchung des zeitlichen Ablaufes chemischer Reaktionen durch kalorimetrische Messungen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. April 1960.)	1
<i>W. J. M. Rootsart und W. M. H. Sachtler</i> , Interaction of Formic Acid Vapour with Tungsten. With 4 figures. (Received April 20, 1960.) . . .	16
<i>W. Maier, L. Borucki, B. Dischler, P. Manogg und H. Rieseberg</i> , Untersuchungen zur Kinetik der Assoziation von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol mittels Ultraschallabsorption. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1960.)	27
<i>A. V. Willi</i> , Thermodynamische Ionisationskonstanten aromatischer Säuren mit dem Trimethylammonio-Substituenten. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. April 1960.)	42
<i>G. Briegleb, W. Liptay und M. Cantner</i> , Die Wechselwirkung zwischen aromatischen Polynitroverbindungen und aliphatischen Aminen, I. <i>s</i> -Trinitrobenzol und Piperidin in Acetonitril. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1960.)	55
<i>R. Suhrmann, G. Wedler, H.-G. Wilke und G. Reusmann</i> , Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Nickel- und Kupferfilmen von 100 bis 2000 Å Schichtdicke. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1960.)	85
<i>U. Bonne, Th. Greuer und H. Gg. Wagner</i> , Messungen in der Reaktionszone von Wasserstoff-Sauerstoff- und Methan-Sauerstoff-Flammen. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1960.)	93
<i>G. Geiseler und J. Fruwert</i> , Über das Assoziationsverhalten stellungsisomerer <i>n</i> -Alkanoxime. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1959.)	111
<i>G. Geiseler und M. Rätzsch</i> , Über das thermische Gleichgewicht der Umlagerungsreaktion Methylnitrit \rightleftharpoons Nitromethan. (Eingegangen am 5. März 1960.)	131
<i>H. Kaesche</i> , Anodischer Grenzstrom und Lochfraß von Aluminium in alkalischen Neutralsalzlösungen. Mit 3 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 28. Mai 1960.)	138

Buchbesprechungen

<i>N. N. Semenov</i> , Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity. Vol. II.	143
<i>F. Helfferich</i> , Ionenaustauscher, Band I	143

Heft 3 und 4

Ausgegeben im November 1960

<i>K. Weiss, P. Fielding und F. A. Kröger</i> , Untersuchungen an kupferdotiertem Wismuttellurid Bi_2Te_3 . Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1960.)	145
<i>Valentin Zanker und Wolfram Peter</i> , Über das photochemische Verhalten von Fluorescein- und Acridinfarbstoffen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1960.)	159
<i>Valentin Zanker und Horst Rammensee</i> , Absolute Fluoreszenz- und Phosphoreszenzquantenausbeuten bei verschiedenen Acridin- und Fluoreszeinfarbstoffen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1960.)	168
<i>E. Krücke und H. Ley</i> , Über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. I. Die Bestimmung des linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 aus der MATANO-Konzentration. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1960.)	187
<i>E. Krücke</i> , Über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. II. Die Bestimmung des Konzentrationskoeffizienten k_2 . Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1960.)	202
<i>S. S. Mitra and S. K. Joshi</i> , Normal Vibrations of Plane Symmetrical XY_4Z_4 Molecule. With 1 figure. (Received May 13, 1960.)	214
<i>H. Gerischer</i> , Über den Ablauf von Redoxreaktion an Metallen und an Halbleitern. I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1960.)	223
<i>R. Weiner und C. Schiele</i> , Elektronenbeugungsuntersuchungen an Kathodenfilmen bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1960.)	248
<i>F. Seel und W. Hufnagel</i> , Die Essigsäure-Katalyse der Diazotierung von Anilin. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1960.)	269

Buchbesprechungen

<i>B. Honigmann</i> , Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 4	284
<i>L. M. Jackman</i> , Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry.	285
<i>K. Denbigh</i> , Prinzipien des chemischen Gleichgewichts	286
<i>E. Justi, M. Pilkuhn, W. Scheibe und A. Winsel</i> , Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions-Elektroden für Betrieb bei Umgebungstemperatur und Niederdruck	287
<i>J. E. Salmon und D. K. Hale</i> , Ion Exchange	288

Heft 5 und 6

Ausgegeben im Dezember 1960

<i>P. Huhn</i> , Der Vierstufenmechanismus der Kettenreaktionen. V. Diskussion des BODENSTEINSCHEN Prinzips im Rahmen der Methode des Vierstufen-Mechanismus. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1960.)	289
<i>J. Kramer</i> , Untersuchungen chemischer Reaktionen an Festkörperoberflächen. II. Reaktionen an Luft, mit Wasser und zwischen festen Partnern. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1960.)	300

<i>Walther Kleinpaul</i> , Berechnung von Aktivierungsenergien. Teil I. Einführung. (Eingegangen am 9. Juni 1960.)	313
<i>H. Gerischer</i> , Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern. II. Metall-Elektroden. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1960.)	325
<i>Valentin Wehefritz</i> , Untersuchungen am System Kupfer—Schwefel. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1960.)	339
<i>D. S. Bersis</i> , Polyphenol-Chemilumineszenz mit Xanthenfarbstoffen. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1960.)	359
<i>E. König</i> und <i>H. L. Schläfer</i> , Absorptionsspektren und Lösungsverhalten von Nichteletrolytkomplexen mit Pyridinliganden vom Typ $[Me^{n+}X_npy_n]$. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1960.)	371
<i>H. Luther</i> und <i>H. Zill</i> , Zur photometrischen Bestimmung von RAMAN-Intensitäten flüssiger Ein- und Mehrkomponenten-Systeme. I. Apparatur und Grundlagen der Intensitätsmessung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1960.)	404
<i>W. Lorenz</i> , Impedanzmeßanordnungen zur Untersuchung von Elektrodenreaktionen bei hohen Frequenzen. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1960.)	424

Buchbesprechungen

<i>H. Neff</i> , Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse	435
<i>Gregory H. Wannier</i> , Elements of Solid State Theory	436
<i>William Low</i> , Solid State Physics.	437
Contributi teorici e sperimentali di polarografia a cura del Centro di Studio per la Polarografia	438
Autorenregister von Band 26.	439

Untersuchung des zeitlichen Ablaufes chemischer Reaktionen durch kalorimetrische Messungen

Von

F. BECKER und F. SPALINK

Institut für Physikalische Chemie der Universität Saarbrücken

Herrn Prof. Dr. A. Magnus in Verehrung zum 80. Geburtstag gewidmet

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 6. April 1960)

Die Auswertung der bei anisothermer, nichtadiabatischer Kalorimetrie erhaltenen Temperatur-Zeit-Kurven zur Bestimmung von Wärmetönungen und Geschwindigkeitskonstanten bei Reaktionen erster und zweiter Ordnung wird diskutiert. In einem für diese Zwecke konstruierten trägheitsarmen Kalorimeter werden als Anwendungsbeispiele für die Methode die bimolekulare alkalische Verseifung von Methyl- und Äthylacetat untersucht. Obwohl die Reaktionen nicht bis zu ihrem Ende im Kalorimeter verfolgt werden, gelingt es bei Extrapolation unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit, die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung mit einer Unsicherheit von 2 bis 3%, die Reaktionsenthalpien mit einer Unsicherheit von 0,2% zu bestimmen.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, durch kalorimetrische Messungen Aussagen über den zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen zu erhalten, denn die thermische Leistung $L(t)$ eines solchen Prozesses ist der zur Zeit t herrschenden Reaktionsgeschwindigkeit dn/dt (in $\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}$) bzw. dx/dt (in $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) proportional:

$$L(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \Delta H \cdot \frac{dn}{dt} = \Delta H \cdot V \cdot \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

(ΔH = Reaktionsenthalpie, V = Lösungsvolumen in Litern). Bei der Anwendung von Gl.(1) muß vorausgesetzt werden, daß die Zeitkonstante der thermischen Trägheit des kalorimetrischen Systems vernachlässigbar klein gegenüber der Halbwertszeit der Reaktion ist.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei isothermer Kalorimetrie, da dann weder ein Wärmeaustausch noch die Temperaturabhängigkeit

der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion berücksichtigt zu werden brauchen. So hat z. B. T. L. SMITH¹ das BUNSENSCHE Eiskalorimeter zur Untersuchung der Wärmetönung und der Kinetik von Reaktionen 1. Ordnung herangezogen. In diesem Falle sind die Volumenänderungen ΔV des Eis-Wasser-Mantels den entwickelten Wärmemengen proportional, und aus der durch Volumenablesungen erhaltenen Funktion $\Delta V(t)$ läßt sich unmittelbar durch Anwendung der in der Reaktionskinetik üblichen Methoden (z. B. der Methode von GUGGENHEIM²) die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion errechnen.

Bei anisothermer Kalorimetrie ist die Auswertung der erhaltenen Temperatur-Zeit-Kurven weniger einfach, da bei Temperaturintervallen von mehr als etwa $0,1^\circ\text{C}$ die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt werden muß. In der Literatur finden sich bisher nur wenige Beispiele für die reaktionskinetische Auswertung anisothermer kalorimetrischer Messungen. M. ŁAŻNIEWSKI³ beschreibt die Auswertung von Temperatur-Zeit-Kurven unter Berücksichtigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung zur Ermittlung von Halbwertszeiten unimolekularer Reaktionen, wobei jedoch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Temperaturintervall $0,2$ bis $0,3^\circ\text{C}$) vernachlässigt wird. H. J. BORCHARD und F. DANIELS⁴ wenden die Differential-Thermoanalyse zur gleichzeitigen Bestimmung der Reaktionswärmen, Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien von Reaktionen 1. Ordnung an und entwickeln die dazu erforderlichen Gleichungen. Da bei dieser Arbeitsweise ein größeres Temperaturintervall (30 bis 50°C) überstrichen wird, ermöglicht die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten auch eine Berechnung der Aktivierungsenergie der Reaktion. Die Anwendung dieses Verfahrens setzt allerdings voraus, daß die Wärmekapazitäten, Rührwärmen und Abkühlungskonstanten von Reaktionszelle und Vergleichszelle identisch und im gesamten Temperaturintervall konstant sind. In beiden Fällen wurden die Reaktionen bis zur praktisch vollständigen Umsetzung im Kalorimeter verfolgt, was gegebenenfalls eine Ausdehnung der Messungen über mehrere Stunden erforderlich macht.

¹ T. L. SMITH, J. physic. Chem. **69** (1955) 385.

² E. A. GUGGENHEIM, Philos. Mag. **2** (1926) 538.

³ M. ŁAŻNIEWSKI und B. JAKUZEWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim. géol., géogt. **7** (1959) 163, 169, 177.

⁴ H. J. BORCHARD und F. DANIELS, J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 41.

Prinzipiell erlaubt es die Kenntnis des Zeitgesetzes der Reaktion, die Messungen abzuberechnen, bevor eine vollständige Umsetzung stattgefunden hat, und die Reaktionswärme durch Extrapolation zu bestimmen⁵. In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendung eines anisothermen, nichtadiabatischen Kalorimeters zur Bestimmung der Reaktionswärmen und Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen in Lösung unter Heranziehung der Extrapolationsmethode beschrieben. Es ist klar, daß unter diesen Bedingungen nur bei genügend genauen kalorimetrischen Messungen zuverlässige Resultate erhalten werden können.

1. Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus der durch kalorimetrische Messungen erhaltenen Temperatur-Zeit-Kurve

Bei der Ableitung der erforderlichen Gleichungen werden folgende Bezeichnungen verwandt:

$\Delta T(t) = T(t) - T_u$	Gemessene Differenz zwischen Kalorimeter-temperatur und konstanter Umgebungs-(Thermostaten-)temperatur T_u als Funktion der Zeit.
ΔT_0	Wert der Differenz $\Delta T(t)$ bei Versuchsbeginn ($t = 0$).
$Q(t)$	In der Zeit von 0 bis t vom Kalorimeterprozeß erzeugte Wärmemenge in Joule.
C	Wärmekapazität des Kalorimeters in Joule/Grad.
$L(t) = \frac{dQ(t)}{dt}$	Thermische Leistung des Kalorimeterprozesses zur Zeit t in Watt.
l_0	Konstante thermische Leistung des Rührers in Watt.
κ	Abkühlungskonstante des Kalorimeters in sec^{-1} .

Bei adiabatischer Arbeitsweise und fehlender Rührwärme ist die Änderungsgeschwindigkeit der Kalorimetertemperatur in jedem Augenblick der thermischen Leistung des Kalorimeterprozesses proportional:

$$L(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = C \frac{d\Delta T(t)}{dt}. \quad (2)$$

⁵ J. M. STURTEVANT, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 699.

Berücksichtigt man bei nichtadiabatischer Arbeitsweise den Wärmeaustausch nach dem NEWTONSchen Abkühlungsgesetz und die Rührwärme, so erhält man stattdessen den Ausdruck:

$$L(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = C \left[\frac{d\Delta T(t)}{dt} + \kappa \Delta T(t) \right] - l_0. \quad (3)$$

Durch Integration zwischen den Grenzen 0 und t ergibt sich die in dieser Zeit insgesamt entwickelte Wärmemenge:

$$Q(t) = C [\Delta T(t) - \Delta T_0 + \kappa \int_0^t \Delta T(t) dt] - l_0 t. \quad (4)$$

Der Zahlenwert des Integrals in Gl. (4) wird auf graphischem Wege aus der erhaltenen Temperatur-Zeit-Kurve ermittelt.

Die Abkühlungskonstante κ erhält man durch Beobachtung der Funktion $\Delta T(t)$ während einer genügend langen Abkühlungsperiode bei konstanter Rührgeschwindigkeit und $L(t) = 0$. Die Lösung der linearen Differentialgleichung (3) lautet unter diesen Bedingungen:

$$\Delta T(t) - \Delta T_0 = \left(\frac{l_0}{\kappa C} - \Delta T_0 \right) (1 - e^{-\kappa t}). \quad (5)$$

Die Anwendung der Methode von GUGGENHEIM² führt auf die Formel

$$\log [\Delta T(t + \Delta t) - \Delta T(t)] = - \frac{\kappa}{2,303} t + \log \left(\frac{l_0}{\kappa C} - \Delta T_0 \right) (1 - e^{-\kappa \Delta t}), \quad (6)$$

wobei das Zeitintervall Δt zwischen den Ablesungen $\Delta T(t + \Delta t)$ und $\Delta T(t)$ von der Größenordnung $1/\kappa$ sein soll. Die graphische Auftragung der linken Seite von Gl. (6) als Funktion von t liefert eine Gerade mit der Steigung $-\kappa/2,303$; aus dem Ordinatenabschnitt kann bei Kenntnis von C die Rührleistung l_0 errechnet werden, jedoch ist im allgemeinen eine direkte Bestimmung der Rührwärme vorzuziehen.

Die Zeitgesetze für Reaktionen 1. Ordnung bzw. 2. Ordnung mit gleichen Ausgangskonzentrationen lauten

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (7a) \qquad \frac{dx}{dt} = k(a - x)^2. \quad (7b)$$

Zwischen der Ausgangskonzentration a , der Konzentration x zur Zeit t (ausgedrückt in Mol/Liter) und den im Kalorimeter entwickelten Wärmemengen Q_∞ bzw. $Q(t)$ besteht nach Gl. (1) folgender Zusammenhang:

$$a = \frac{Q_\infty - Q_0}{V \cdot \Delta H} \quad (8a) \qquad x(t) = \frac{Q(t) - Q_0}{V \cdot \Delta H}. \quad (8b)$$

Q_∞ ist die Wärmetönung bei vollständiger Umsetzung von $a \cdot V$ Molen; die Kenntnis dieser Größe ist zur Berechnung der Reaktionsenthalpie ΔH erforderlich. Q_0 ist die Wärmetönung eines der eigentlichen Reaktion vorgelagerten schnellen Prozesses von vernachlässigbarer Dauer, wie z. B. der Auflösung oder der Vermischung der Reaktionspartner. Setzt man die Ausdrücke (1) und (8) in die Zeitgesetze (7) ein, so resultiert für die Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_T = \frac{dQ(t)}{dt} \frac{1}{Q_\infty - Q(t)} \quad \text{Reaktion 1. Ordnung,} \quad (9)$$

$$k_T = \frac{\frac{dQ(t)}{dt} (Q_\infty - Q_0)}{a[Q_\infty - Q(t)]^2} \quad \text{Reaktion 2. Ordnung.} \quad (10)$$

Die in Gl.(9) und (10) einzusetzenden Größen $dQ(t)/dt$ bzw. $Q(t)$ werden mit Hilfe von Gl.(3) und (4) aus der experimentell aufgenommenen Kurve $\Delta T(t)$ errechnet. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_T gelten für den Absolutwert der Temperatur, die zur Zeit t im Kalorimeter geherrscht hat.

Bei Anwendung der Extrapolationsmethode muß die Größe Q_∞ aus einer Anzahl von Werten $Q(t)$ rechnerisch ermittelt werden, während man Q_0 (d. h. die Lösungs- bzw. Mischungswärme der Reaktionspartner) zweckmäßigerweise durch einen besonderen Versuch bestimmt. Die von STURTEVANT⁵ angegebenen Extrapolationsformeln kommen nur bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von k_T in Betracht. Es ist zwar möglich, durch Verwendung geeigneter Wertepaare (Q_i, t_i) die Größe Q_∞ unmittelbar mit Hilfe der Gl.(9) und (10) zu errechnen, jedoch enthalten die so gewonnenen Ausdrücke Differenzen zwischen den Ableitungen $dQ(t)/dt$ bei verschiedenen Zeitpunkten, die sich experimentell nicht mit genügender Genauigkeit bestimmen lassen. Es ist daher vorteilhafter, zunächst eine Integration der Gl.(9) und (10) unter näherungsweise Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von k_T vorzunehmen und dann erst Q_∞ zu errechnen.

Bezeichnet man mit k_{T_0} die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei einer Bezugstemperatur T_0 (z. B. der Kalorimetertemperatur bei Auslösung der Reaktion), so läßt sich k_T bei einer von T_0 nur wenig verschiedenen Temperatur $T = T_0 + \Delta T$ näherungsweise durch die Formel

$$k_T = k_{T_0} \left[1 + \frac{E_a}{RT_0} \frac{\Delta T}{T_0} + \frac{E_a}{RT_0} \left(\frac{E_a}{2RT_0} - 1 \right) \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^2 \right] \quad (11)$$

wiedergeben. Ist z. B. $\Delta T = 1^\circ\text{C}$, $T_0 = 300^\circ\text{K}$ und die Aktivierungsenergie $E_a = 12 \text{ kcal/Mol}$, so verursacht die Vernachlässigung des in $\Delta T/T_0$ quadratischen Gliedes in Gl.(11) einen Fehler von 0,2%. Die Integration der Gl.(9) und (10) zwischen den Grenzen 0 und t ergibt bei alleiniger Berücksichtigung des linearen Gliedes in $\Delta T/T_0$:

$$\ln \frac{Q_\infty - Q_0}{Q_\infty - Q(t)} = \int_0^t k_T dt = k_{T_0} \left[t + \frac{E_a}{RT_0^2} \int_0^t \Delta T(t) dt \right] \quad (12)$$

$$\frac{1}{a} \frac{Q(t) - Q_0}{Q_\infty - Q(t)} = \int_0^t k_T dt = k_{T_0} \left[t + \frac{E_a}{RT_0^2} \int_0^t \Delta T(t) dt \right]. \quad (13)$$

Gl.(12) gilt für eine Reaktion 1. Ordnung, Gl.(13) für eine Reaktion 2. Ordnung mit gleichen Ausgangskonzentrationen. Zur Errechnung von Q_∞ werden die Gl.(12) und (13) auf 3 Wertepaare (Q_1, t_1) , (Q_2, t_2) und (Q_3, t_3) angewandt und die Differenzen zwischen je zwei der erhaltenen Gleichungen gebildet. Wählt man die Zeitpunkte t_1, t_2 und t_3 so, daß die Integralmittelwerte identisch werden:

$$\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \Delta T(t) dt = \frac{1}{t_3 - t_2} \int_{t_2}^{t_3} \Delta T(t) dt, \quad (14)$$

so ergeben sich als Bestimmungsgleichungen für Q_∞ die Ausdrücke:

$$\left(\frac{Q_\infty - Q_1}{Q_\infty - Q_2} \right)^{(t_3 - t_2)} = \left(\frac{Q_\infty - Q_2}{Q_\infty - Q_3} \right)^{(t_2 - t_1)} \quad \text{Reaktion 1. Ordnung,} \quad (15)$$

$$Q_\infty = \frac{(t_3 - t_2)(Q_2 - Q_1)Q_3 - (t_2 - t_1)(Q_3 - Q_2)Q_1}{(t_3 - t_2)(Q_2 - Q_1) - (t_2 - t_1)(Q_3 - Q_2)} \quad \text{Reaktion 2. Ordnung.} \quad (16)$$

Die Bedingung (14) läßt sich erfüllen, wenn die experimentell aufgenommene Kurve $\Delta T(t)$ ein Maximum besitzt und die Werte t_1 und t_3 zu beiden Seiten des Maximums liegen. Die Auswertung von Gl.(15) erfolgt durch graphische oder numerische Näherungsmethoden.

Werden keine Temperaturen, sondern diesen proportionale elektrische Größen, wie z. B. Widerstandsänderungen ΔR gemessen, so tritt die Funktion $\Delta R(t)$ an die Stelle von $\Delta T(t)$. Bei entsprechender Änderung der Dimension von C (Joule/Ohm statt Joule/Grad) bleibt die Form der Gl.(1) bis (6) unverändert. Eine Kenntnis des Absolutwertes der Kalorimetertemperatur ist jedoch erforderlich, um den nach Gl.(9) oder (10) errechneten k_T -Werten die richtige Temperatur zuzuordnen zu können.

2. Beschreibung des Kalorimeters

Das für die vorliegenden Untersuchungen konstruierte Kalorimeter eignet sich für Reaktionen in flüssiger Phase bei Temperaturen zwischen 10° und 80° , wobei der eine Reaktionspartner in Lösung, der andere in fester oder flüssiger Form vorliegen muß.

Das zylindrische Kalorimetergefäß *A* (Abb. 1) von 180 ml Inhalt ist aus tiefgezogenem 0,5 mm starkem Kupferblech hergestellt und besitzt am oberen Rand einen Verstärkungsring mit Gewinde. Am Deckel *B* aus Silberblech ist die aus Schlagbolzen, Schlagbolzenführung und Feder bestehende Zertrümmerungsvorrichtung *C* für Glasampullen befestigt. Der Deckel *B* trägt in einer Ringnut eine Teflondichtung, die durch 6 in einem Überwurfring *E* befindliche Schrauben auf den Gefäßrand aufgepreßt wird. In den Boden des Gefäßes ist die aus Silber angefertigte Hülse *F* des Heizers eingeschraubt, ebenfalls unter Verwendung einer Teflondichtung. Gefäß und Deckel sind vergoldet, die Zertrümmerungseinrichtung besteht aus V2A-Stahl.

Mit Hilfe von 6 Spiralfedern ist das Kalorimetergefäß im Inneren des zylindrischen Mantels *G* aus verchromtem Messingblech aufgehängt, der sich in einem wassergefüllten Präzisionsthermostaten *H* befindet. An den Mantel *G* sind etwas unterhalb der Mitte zwei Rohre *I* gelötet, die durch den Thermostaten nach außen führen und drehbar in Simmerringen gelagert sind. Durch das eine Rohr werden die elektrischen Leitungen geführt, durch das andere geht die Schubstange *J* der Schüttelvorrichtung. Zur Erzielung eines raschen Wärmeausgleiches innerhalb des Kalorimetergefäßes wird dieses mit Hilfe eines Getriebemotors über einen Exzenter von 12 mm Hub ca. 300 mal in der Minute geschüttelt. Diese Art der Durchmischung ist bei kleinem Luftvolumen im Gefäß in horizontaler Lage erheblich wirksamer als in vertikaler. Deshalb wird der Mantel *G*, der zur Beschickung und Reinigung des Gefäßes senkrecht gestellt werden kann, vor der Messung in die horizontale Lage gebracht, wobei er gleichzeitig wegen der exzentrischen Anordnung der Rohre *I* vollständig in das Thermostatenwasser eintaucht.

Die Auslösung der Reaktion erfolgt durch Zertrümmern einer dünnwandigen, zylindrischen Glasampulle *K*, die durch eine Drahtklammer am Boden des Kalorimetergefäßes festgehalten wird. Unmittelbar nach dem Ingangsetzen des Schüttelmotors *L* wird die Arretierung *M* des Schlagbolzens durch die Bewegung eines drehbar

angeordneten Hammers *N* gelöst und die Ampulle *K* zertrümmert. Die zylindrische Form der Ampullen (durch Einblasen in eine Graphit-

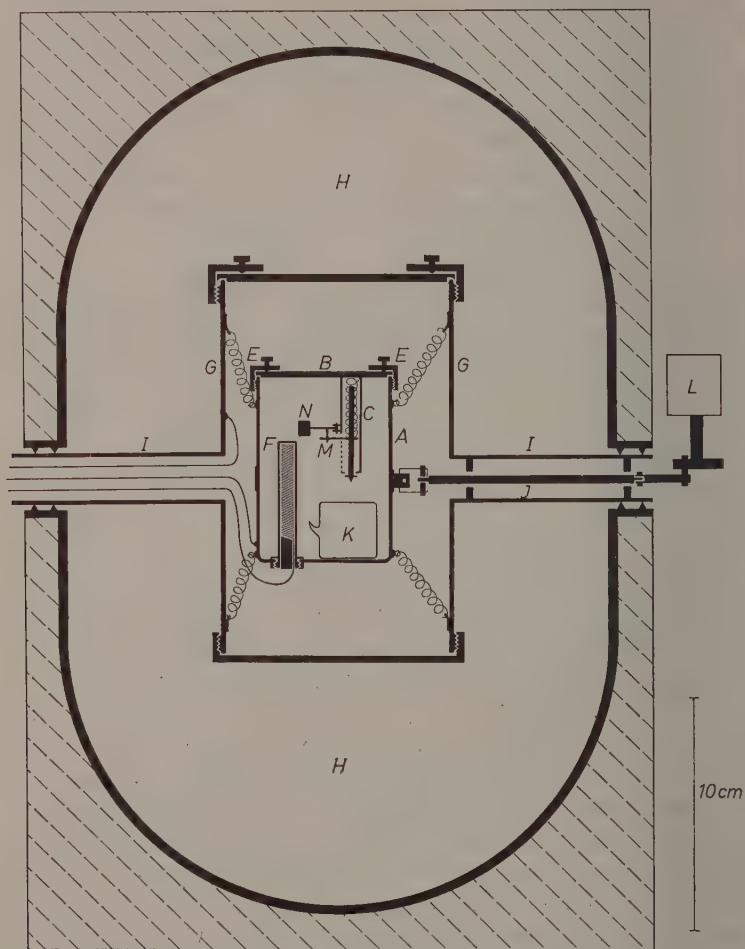


Abb. 1. Ansicht des Kalorimeters (Beschreibung siehe Text)

form hergestellt) bewirkt, daß durch den Schlagbolzen eine ganze Wand herausgeschlagen wird, so daß die Vermischung der Reaktionspartner augenblicklich eintreten kann. Auf diese Weise wird der

Prozeß ausgelöst, ohne daß ein Eingriff von außen in das Kalorimetergefäß erforderlich ist.

Zur Temperaturmessung dient ein Widerstandsthermometer aus lackisoliertem Kupferdraht von 0,1 mm Durchmesser, ca. 12 m Länge und 25,07 Ohm Widerstand bei 25 °C, das bifilar auf die durch eine dünne Lackschicht isolierte Außenwand des Kalorimetergefäßes aufgewickelt ist. Dieses Widerstandsthermometer bildet zusammen mit einem Normalwiderstand von 25 Ohm den einen Zweig einer Wheatstonebrücke. Der andere Zweig besteht aus einem Normalwiderstand von 5000 Ohm und einer Präzisions-Kurbeldekade, die eine Ablesung von Widerständen bis 10000 Ohm auf 0,01 Ohm gestattet (Hersteller Otto Wolff, Berlin). Durch die unsymmetrische Anordnung der Brücke wird einerseits erreicht, daß der äußere Widerstand für das als Nullinstrument dienende Spiegelgalvanometer (Double Coil-Galvanometer von Kipp & Zonen, Delft, Type Kc, Spannungsempfindlichkeit 0,05 bis 0,25 Mikrovolt pro Millimeter in 1 m Abstand) näherungsweise mit dessen Innenwiderstand übereinstimmt; andererseits sind die zur Erzielung der Stromlosigkeit erforderlichen Widerstandsänderungen auf der Dekade (1° Temperaturänderung bei 25° entspricht 19,2 Ohm auf der Dekade) groß genug, um noch mit genügender Genauigkeit abgelesen werden zu können. Bei der verwendeten Brückenspannung von 30 Volt beträgt die vom Widerstandsthermometer abgegebene Leistung $0,9 \cdot 10^{-3}$ Watt (bei der Auswertung in der Rührleistung l_0 enthalten). Eine Widerstandsänderung von 0,1 Ohm auf der Dekade verursacht einen Galvanometerausschlag von 33 mm bei 1,5 m Skalenabstand, d. h. es entspricht ein Galvanometerausschlag von 1 mm (ablesbar auf 0,2 mm) einer Temperaturänderung von $1,6 \cdot 10^{-4}$ Grad. Um den Einfluß von Schwankungen der Raumtemperatur herabzusetzen, wurden alle Kontakte und Normalwiderstände in Watte gepackt.

Zur elektrischen Eichung dient ein Heizer aus Manganindraht von 0,15 mm Durchmesser und einem Widerstand von $43,500 \pm 0,003$ Ohm, der auf einen lackisolierten Kupferstab mit Doppelgewinde bifilar aufgewickelt und in eine Silberhülse eingepaßt ist. Die Stromstärke im Heizkreis wird an Hand des Spannungsabfalls an einem mit dem Heizer in Serie geschalteten Normalwiderstand von 1 Ohm mit Hilfe eines Diesselhorst-Kompensators (Hersteller Otto Wolff, Berlin) gemessen.

Die Kontrolle der Temperaturdifferenz zwischen Kalorimetergefäß und Thermostat erfolgt durch zwei weitere Widerstandsthermometer

aus lackisoliertem Kupferdraht von 0,1 mm Durchmesser und rund 25 Ohm Widerstand, von denen eines bifilar auf die Außenseite des Kalorimetergefäßes, das andere bifilar auf die mit einer dünnen Lackschicht versehene Innenseite des Mantels gewickelt ist. Diese Widerstandsthermometer bilden zusammen mit zwei Manganinwiderständen von 500 Ohm eine mit 2 V betriebene Wheatstonebrücke, die so abgeglichen ist, daß bei 25° und vollständigem Temperatúrausgleich zwischen Kalorimetergefäß und Thermostat Stromlosigkeit im Brückenweig herrscht. Als Nullinstrument dient ein schnellschwingendes Spiegelgalvanometer (Moll-Galvanometer, Type O, von Kipp u. Zonen, Delft, Spannungsempfindlichkeit 0,6 bis 1,25 Mikrovolt bei 1 mm und 1 m Skalenabstand), das auch zur Steuerung der Thermostatenheizung bei adiabatischem Betrieb des Kalorimeters herangezogen wird.

Der Thermostat hat ein Fassungsvermögen von 14 Litern und besitzt einen Quecksilber-Thermoregulator mit verstellbarem Kontakt. Dieser betätigt über eine elektronisch gesteuerte Hitzdraht-Schalt-röhre (Hersteller Sunvic Controls, Harlow) die als trägheitsarme Heizung dienende Glühlampe von 100 Watt. Der Thermostat enthält außerdem eine Kühlschlange, die von einem konstant gehaltenen, genau eingestellten Leitungswasserstrom durchflossen wird. Die Ein- und Ausschaltzeiten der Thermostatenheizung sind so kurz, daß die Temperaturschwankungen um den eingestellten Sollwert weniger als 10^{-3} Grad betragen. Zur Durchführung der adiabatischen Arbeitsweise besitzt der Thermostat 2 Projektionslampen von 1000 Watt als Heizung, die wegen der hauptsächlich durch Strahlung erfolgenden Energieübertragung und der geringen Wärmekapazität des Glühfadens eine erheblich kleinere thermische Trägheit besitzen als Tauchsieder. Die Leistung dieser Lampen wird über einen Regeltransformator gesteuert. Auf diese Weise kann maximal ein Temperaturanstieg von 1° in etwa 30 Sekunden erreicht werden. Für raschen Wärmeausgleich im Thermostaten sorgen 2 Rührmotoren mit Flügelrührern von 1400 U/Minute. Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden jedoch unter nichtadiabatischen Bedingungen bei konstanter Thermostatentemperatur von 25,00°C durchgeführt.

3. Anwendung auf die bimolekulare alkalische Esterverseifung

Als Anwendungsbeispiel für die im 1. Abschnitt entwickelte Methode und zur Prüfung der Leistungsfähigkeit des beschriebenen

Tabelle 1. *Bimolekulare alkalische Verseifung von Essigsäuremethylester*
 $C = 39,80 \text{ Joule/Ohm}; \kappa = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}; l_0 = 2,87 \cdot 10^{-2} \text{ Watt}; Q_0/C = 3,39 \text{ Ohm}$

t sec	$\Delta R(t)$ Ohm	$\int_0^t \Delta R dt$ Ohm · sec	$\kappa \int_0^t \Delta R dt$ Ohm	$1/C \cdot$ $(Q_t - Q_0)$ Ohm	$Q_t - Q_0$ cal	t sec	$\Delta R(t)$ Ohm	$\int_0^t \Delta R dt$ Ohm · sec	$\kappa \int_0^t \Delta R dt$ Ohm	$1/C \cdot$ $(Q_t - Q_0)$ Ohm	$Q_t - Q_0$ cal
0	0,00	0,0	0,000	0,000	0,00	750	18,818	13117	2,769	17,657	167,96
20	6,50	69,5	0,015	3,111	29,59	800	18,723	14055	2,967	17,724	168,60
40	10,44	241,8	0,051	7,072	67,27	850	18,624	14989	3,164	17,786	169,19
60	12,79	475,5	0,100	9,457	89,96	900	18,520	15918	3,360	17,842	169,72
80	14,32	750,0	0,158	11,030	104,92	950	18,412	16841	3,555	17,892	170,21
100	15,37	1004,8	0,212	12,120	115,29	1000	18,297	17759	3,749	17,935	170,61
120	16,13	1363,2	0,288	12,942	123,11	1050	18,178	18671	3,941	17,973	170,97
140	16,68	1691,4	0,357	13,546	128,86	1100	18,057	19577	4,133	18,008	171,30
150	16,93	1859,4	0,393	13,825	131,51	1150	17,935	20476	4,322	18,039	171,59
160	17,16	2029,8	0,428	14,083	133,96	1200	17,808	21369	4,511	18,070	171,89
180	17,56	2377,2	0,502	14,542	138,33	1250	17,690	22256	4,698	18,098	172,16
200	17,87	2731,6	0,577	14,913	141,86	1300	17,565	23137	4,884	18,123	172,39
220	18,12	3091,3	0,653	15,218	144,76	1350	17,440	24012	5,069	18,147	172,62
240	18,31	3455,3	0,729	15,476	147,21	1400	17,315	24881	5,252	18,169	172,83
250	18,40	3638,8	0,768	15,598	148,37	1450	17,190	25743	5,434	18,190	173,03
300	18,732	4569,6	0,965	16,091	153,06	1500	17,065	26599	5,615	18,210	173,22
350	18,924	5511,2	1,163	16,445	156,43	1550	16,940	27449	5,794	18,228	173,39
400	19,036	6460,4	1,364	16,722	159,07	1600	16,814	28293	5,973	18,244	173,54
450	19,090	7413,6	1,565	16,941	161,15	1800	16,310	31605	6,672	18,296	174,04
500	19,100	8368,6	1,767	17,117	162,82	2000	15,814	34816	7,350	18,334	174,40
550	19,087	9323,3	1,968	17,269	164,27	2500	14,638	42423	8,955	18,403	175,06
600	19,042	10277	2,169	17,389	165,41	3000	13,551	49466	10,442	18,443	175,44
650	18,983	11227	2,370	17,493	166,40	3500	12,555	55989	11,819	18,464	175,64
700	18,908	12174	2,570	17,584	167,27	4000	11,659	62038	13,095	18,484	175,83
						∞	—	—	—	18,792	178,76

Kalorimeters wurde die bimolekulare Verseifung von Methyl- und Äthylacetat durch Natronlauge in wäßriger Lösung bei gleichen Ausgangskonzentrationen der Reaktionspartner gewählt.

Tabelle 2. *Bimolekulare alkalische Verseifung von Essigsäureäthylester*

$C = 39,80$ Joule/Ohm; $\kappa = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; $l_0 = 3,42 \cdot 10^{-2}$ Watt;
 $Q_0/C = 3,65$ Ohm

t sec	$\Delta R(t)$ Ohm	$\int_0^t \Delta R dt$ Ohm · sec	$\kappa \int_0^t \Delta R dt$ Ohm	$1/C \cdot (Q_t - Q_0)$ Ohm	$Q_t - Q_0$ cal
0	0,00	0	0,00	0,00	0,00
60	11,04	366	0,08	7,42	70,58
120	15,19	1178	0,25	11,69	111,16
180	17,11	2152	0,45	13,76	130,83
240	18,23	3216	0,68	15,05	143,19
300	18,92	4332	0,91	15,92	151,46
360	19,37	5482	1,16	16,57	157,62
420	19,65	6653	1,40	17,03	162,07
480	19,83	7838	1,65	17,42	165,68
540	19,93	9031	1,91	17,73	168,62
600	19,97	10229	2,16	17,98	171,03
660	20,00	11428	2,41	18,19	173,04
720	19,97	12625	2,67	18,37	174,74
780	19,92	13822	2,92	18,52	176,15
840	19,86	15016	3,17	18,66	177,46
900	19,77	16204	3,42	18,78	178,56
960	19,68	17388	3,67	18,88	179,56
1020	19,58	18566	3,92	18,97	180,47
1080	19,47	19738	4,17	19,06	181,32
1140	19,36	20903	4,41	19,14	182,10
1200	19,23	22061	4,66	19,21	182,76
1260	19,11	23210	4,90	19,27	183,32
1320	18,97	24353	5,14	19,33	183,87
1380	18,84	25487	5,38	19,39	184,42
1440	18,71	26614	5,62	19,44	184,97
2520	16,20	45458	9,60	19,98	190,18
2880	15,42	51154	10,80	20,10	191,25
∞	—	—		20,63	196,24

Die Füllung des Kalorimetergefäßes bestand bei allen Versuchen aus genau 150 ml einer 0,100 molaren, carbonatfreien Natronlauge, während in die Ampullen genau 0,015 Mol des Esters eingewogen wurde. Die verwendeten Ester waren reinste Handelsprodukte (für

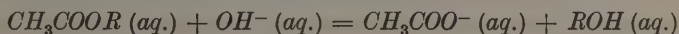
chromatographische Zwecke von Th. Schuchardt, München); sie wurden zur Entfernung etwaiger Alkohol- und Wasserspuren mit Calciumchlorid behandelt und anschließend destilliert. Vor Beginn der Reaktion wurde jeweils der vollständige Temperatenausgleich zwischen Kalorimeter und Thermostat abgewartet. Die elektrische Eichung erfolgte durch Beheizung des Gefäßes nach Beendigung der Reaktion und erneutem Temperatenausgleich, wobei ein etwa gleichgroßer Temperaturanstieg gewählt wurde. Für die Wärmekapazität ergab sich im Mittel ein Wert von $39,80 \pm 0,04$ Joule/Ohm, entsprechend etwa 182,6 cal/Grad. Die Lösungswärme des Esters in reinem Wasser bis zu einer Konzentration von 0,1 m [d. h. die Größe

Tabelle 3. Berechnung von Q_∞ nach Gl. (14) und (16)

t_1	t_2	t_3	$\frac{Q_1-Q_0}{C}$	$\frac{Q_2-Q_0}{C}$	$\frac{Q_3-Q_0}{C}$	$\frac{Q_\infty-Q_0}{C}$	$Q_\infty-Q_0$	ΔH	
sec	sec	sec	Ohm	Ohm	Ohm	Ohm	Joule	kcal/Mol	
50	500	1850,6	8,398	17,117	18,306	18,779	Methyl- acetat		
100	400	1607,4	12,120	16,722	18,246	18,795			
100	500	1345,0	12,120	17,117	18,145	18,794			
150	450	1285,9	13,825	16,941	18,116	18,787			
200	500	990,3	14,913	17,117	17,929	18,804			
						Mittel:	18,792	747,92	11,92
180	660	1582	13,76	18,19	19,545	20,638	Äthyl- acetat		
240	660	1354	15,05	18,19	19,364	20,626			
300	660	1177	15,92	18,19	19,183	20,612			
						Mittel:	20,63	821,2	13,08

Q_0 bzw. ΔT_0 nach Gl. (4), (8) und (10)] wurde durch besondere Versuche ermittelt. In dieser Größe ist auch die nicht besonders bestimmte Zertrümmerungswärme der Ampullen enthalten. Für die Abkühlungskonstante des Kalorimeters ergab sich nach Gl. (6) der Wert $(2,11 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

In den Tab. 1 und 2 sind die Ergebnisse je eines derartigen kinetischen Versuches mit Methyl- und Äthylacetat wiedergegeben. Tab. 3 enthält die mittels Gl. (16) unter Anwendung der Bedingung (14) errechneten Zahlenwerte für $Q_\infty - Q_0$ und die Reaktionsenthalpien ΔH . Diese beziehen sich auf die Reaktion



mit $R = CH_3$ und C_2H_5 , bei der sämtliche Ausgangs- und Endprodukte in 0,1 molarer, wäßriger Lösung vorliegen. In Tab.4 sind die nach Gl.(10) errechneten Geschwindigkeitskonstanten k_T zusammengestellt, wobei die Ableitungen $dQ(t)/dt$ einer in großem Maßstab aufgezeichneten graphischen Darstellung der Funktion $Q(t)$ entnommen wurden. Die aus verschiedenen Wertetripeln errechneten

Tabelle 4. Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach Gl.(10)

t sec	$\frac{1}{C} \cdot \frac{dQ}{dt} \cdot 10^2$ Ohm · sec ⁻¹	k_T L · Mol ⁻¹ sec ⁻¹	T °C
Methylacetat			
100	4,80	0,203	25,80
150	2,66	0,203	25,88
180	2,00	0,208	25,91
200	1,68	0,210	25,93
250	1,135	0,209	25,96
300	0,816	0,210	25,98
400	0,478	0,210	25,99
600	0,224	0,214	25,99
800	0,129	0,213	25,97
1000	0,081	0,208	25,95
1200	0,059	0,213	25,93
Äthylacetat			
240	1,72	0,114	25,94
300	1,212	0,113	25,98
420	0,706	0,112	26,02
660	0,320	0,111	26,04
960	0,168	0,113	26,03
1200	0,110	0,113	26,00

Werte von Q_∞ weichen untereinander nur um 0,1% ab, während bei den k_T -Werten Schwankungen von 2 bis 3% vorkommen. Da sich k_T innerhalb des verwendeten Temperaturintervalls von ca. 1°C um rund 8% ändert, wenn man eine Aktivierungsenergie von 15 kcal/Mol annimmt, sollte sich grundsätzlich die Temperaturabhängigkeit in den berechneten k_T -Werten bemerkbar machen. Während des raschen Temperaturanstiegs in beiden ersten Minuten der Reaktion lassen sich jedoch nicht genügend viele Meßpunkte aufnehmen, um daraus die Größe $dQ(t)/dt$ zuverlässig bestimmen zu können, so daß für diesen

Bereich, auf den 80% des Temperaturanstiegs entfallen, brauchbare k_T -Werte fehlen. Die Veränderlichkeit von k_T innerhalb der restlichen $0,2^\circ$ liegt aber im Streubereich der berechneten k_T -Werte. Trotzdem dürfen die für konstante Temperatur gültigen Beziehungen, wie z. B. die Formel von ROSEVEARE⁶ zur Berechnung von Q_∞ , nicht verwendet werden, da diese merklich abweichende Resultate liefern.

Zum Vergleich wurden die Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen in Wasser unter Ausschluß von CO_2 durch Messung der Leitfähigkeit als Funktion der Zeit bestimmt, wobei die Ausgangskonzentration der Reaktionspartner 0,0178 Mol/l betrug. Hierbei ergab sich für die Verseifung von Methylacetat bei $26,00^\circ$ $k_T = 0,212$, von Äthylacetat bei $25,00^\circ$ $k_T = 0,116$, bei $26,00^\circ$ $k_T = 0,124$ ($\text{L} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$).

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. N. G. SCHMAHL, sprechen wir für Diskussionen und für die Überlassung von Institutsmitteln unseren Dank aus. Für die sorgfältige Ausführung des beschriebenen Kalorimeters danken wir den Herren K. LINTZ†, J. THOMÉ und H. MINAS.

⁶ W. E. ROSEVEARE, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1651.

Interaction of Formic Acid Vapour with Tungsten

By

W. J. M. ROOTSAERT and W. M. H. SACTLER

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam
(Shell Internationale Research Maatschappij N. V.)

With 4 figures

(Received April 20, 1960)

Zusammenfassung

Die Einwirkung von Ameisensäuredampf auf Wolfram wurde untersucht. Hierzu wurden Messungen mit Hilfe des Feldelektronenmikroskopes, sowie Widerstandsmessungen an aufgedampften Filmen herangezogen. Drei Stadien lassen sich unterscheiden: Adsorption auf der Metalloberfläche, Oberflächenkorrosion und Tiefenkorrosion. Der gebildete Oberflächenkomplex ist ein Wolframformiat. Die katalytische Dehydrierung der Ameisensäure an Wolfram gehorcht der für alle anderen Metallkatalysatoren gültigen Gesetzmäßigkeit. Eine nebenherlaufende Dehydratisierung wird durch Oxydinseln auf der Wolframoberfläche katalysiert.

1. Introduction

Recent examinations of the catalytic decomposition of formic acid vapour on metals^{1,2} have revealed, that intermediately a metal formate is formed on the catalyst surface. On the noble metals such as gold the adsorption step leading to this metal formate is rate-determining, whereas on more reactive metals such as nickel the decomposition of the formate controls the total reaction rate.

¹ K. HIROTA and T. OTAKI, J. chem. Soc. Japan. **79** (1958) 1288; K. HIROTA, T. OTAKI und S. ASAI, Z. physik. Chem. Neue Folge **21** (1959) 438.

² J. FAHRENFORT und H. F. HAZEBROEK, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 105; J. FAHRENFORT, L. L. VAN REIJEN und W. M. H. SACTLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 216 and Proc. Symp. "The mechanism of heterogeneous catalysis", Elsevier Amsterdam 1960; W. M. H. SACTLER and J. FAHRENFORT, Paper submitted to Internat. Conf. Catalysis Paris 1960.

The most striking result of these investigations was the finding³ that the metal atoms which are involved in the intermediate complex, *are disconnected from the bulk metal*. On nickel e.g., the surface layer which is readily formed at room temperature was found^{2,4} to have the composition $Ni(HCOO)_2$. This is only possible sterically, if *Ni* atoms leave their original sites in the metal lattice. Accordingly the heat of formation of the adsorption complex was found equal to the standard heat of formation of the bulk compound $Ni(HCOO)_2$, which indicates a nearly complete rupture of metal-metal bonds³.

It is of decisive importance for the understanding of heterogeneous catalysis to ascertain whether catalytic activity indeed is related to the chemical properties of a surface compound rather than to some collective "electronic" properties of the bulk metal. With this problem in mind we decided to study experimentally the interaction of formic acid with a metal surface. Field emission microscopy was found particularly useful for this purpose with a tungsten tip as adsorbing and electron-emitting material. This technique was supplemented by independent experiments on vacuum-deposited metal films. Their electric resistance was registered while they were exposed to formic acid vapour. Furthermore the catalytic decomposition of $HCOOH$ and $HCOOD$ on tungsten films was studied.

II. Experimental

In the field emitter⁵ electrons are ejected from a tiny metal tip by the action of a high electric field. After tunnelling through the potential barrier at the metal surface, the electrons are accelerated towards a fluorescent screen, where they produce an enlarged picture of the single crystal of the emitting metal.

The relation between work function (Φ), applied voltage (V) and emission current (I) is given by the FOWLER-NORDHEIM equation

$$\log(I \cdot V^{-2}) = \log A - B \Phi^{3/2} \cdot V^{-1}$$

which allows one to estimate the work function from a plot of $\log(I \cdot V^{-2})$ versus V^{-1} . The constant B depends on the radius of curvature of the emitting tip and is determined by means of the

³ G. C. A. SCHUIT, L. L. VAN REIJEN and W. M. H. SACHTLER, Paper submitted to Internat. Conf. Catalysis Paris 1960.

⁴ K. TAMARU, Trans. Faraday Soc. **55** (1959) 824.

⁵ E. W. MÜLLER, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **27** (1953) 290.

FOWLER-NORDHEIM plot of the clean surface with known work function. The constant A is of minor interest for the present investigation.

The formic acid was adsorbed on the tungsten tip while the electric field was switched off. After removing the residual gas by pumping to ultra-high vacuum, a high voltage was applied and the electron emission measured. From the current-voltage characteristic the work function was determined. In this way, the detrimental effects of ion bombardment or uncontrolled adsorption were avoided; the current-voltage characteristics were reproducible.

Ultra-high vacuum was achieved by the combined action of a fore-pump and two mercury diffusion pumps working in series. The diffusion pump nearest to the emitter was degassed by heating, together with the emitter tube assembly. Then the degassed pump was cooled and put into operation while the emitter tube assembly was still being baked. A residual pressure below 10^{-10} mm Hg was readily achieved with this procedure.

The same vacuum conditions were considered a necessary prerequisite for the measurements on tungsten films. The apparatus for the kinetic studies was directly connected to a mass spectrometer (Consolidated 21-620) so that the product distribution could readily be followed.

The formic acid used was pro analysi grade and freed from occluded decomposition products by sublimating it twice in vacuo before each experiment.

III. Results

1. Adsorption and Corrosion

Fig. 1 shows the change in work function of a tungsten tip upon exposition to formic acid vapour. Along the abscissa is plotted the logarithm of the product of exposure time and pressure, which product is proportional to the number of impacts on the surface. It is seen that interaction of formic acid with a tungsten surface causes two antagonistic effects. At low coverage the work function increases, indicating a negatively charged adsorption layer. Upon extended exposition to formic acid vapour, however, the work function passes through a maximum and then decreases. Heating the tip to 125°C . enhances this latter effect.

The chemical nature of the negative adsorption layer is illustrated by an experiment in which small quantities of deutero-formic acid

$HCOOD$ were admitted to a tungsten film. It was found that initially the decomposition product contained considerably more deuterium than corresponded to the overall composition of the undecomposed acid. (Undecomposed acid: 45% D , initial decomposition product: 51.5% D .) The number of excess deuterium atoms in the decomposition product appears to be of the same order as the estimated number of

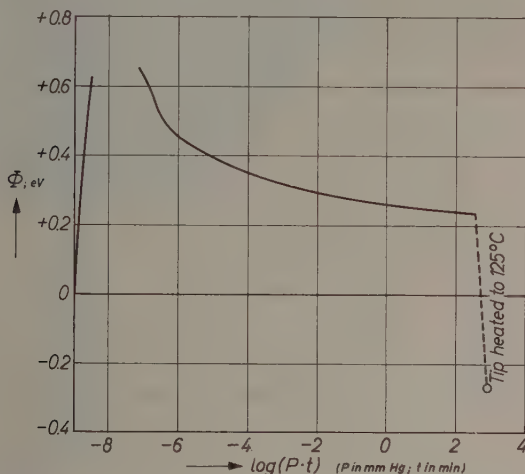
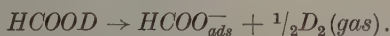


Fig. 1. Change in work function upon adsorption of $HCOOH$ on a tungsten tip

W atoms in the surface of the tungsten film. It is therefore suggested, that adsorption of formic acid is dissociative corresponding to:



The same adsorption mechanism was previously found on other metals by means of infra-red spectroscopy^{1,2}.

The decreasing branch in Fig.1 may be attributed to migration of tungsten atoms into the layer of the formate anions. This process reduces the dipole moment of the surface layer and even reverses it.

Evidence for the occurrence of such migrations is obtained from resistance measurements, as shown by Fig.2. Upon adsorption of formic acid vapour at 0°C., the resistance of tungsten increases. Three stages are distinguished, which may be attributed to

- a) adsorption,
- b) surface corrosion, i.e. migration of metal atoms into the adsorbate layer,
- c) bulk corrosion.

For comparison a curve is included in Fig. 2 showing the corresponding resistance changes for a nickel film exposed to formic acid vapour. Clearly, bulk corrosion is more pronounced with nickel than with tungsten. This is to be expected when the heats of sublimation of both

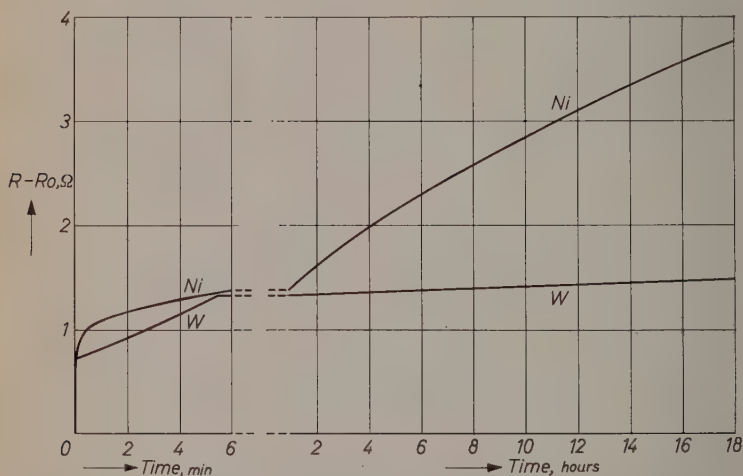


Fig. 2. Change of resistivity of nickel and tungsten films upon interaction with $HCOOH$ vapour at $0^\circ C$.

metals are compared. With nickel no doubt is possible about the slow resistance rise being caused by bulk corrosion, it therefore seems reasonable to attribute the corresponding observation on tungsten to the same phenomenon.

The emission patterns of the field emitter were observed visually. They show that surface corrosion starts from the crystallographically "open" regions around the (351), (311) and (310) poles and in the (110) - (211) zones, as is illustrated by the photographs in Fig. 3. Upon heating to $100^\circ C$. it spreads over the whole crystal surface and causes a fairly uniform, bright emission pattern.

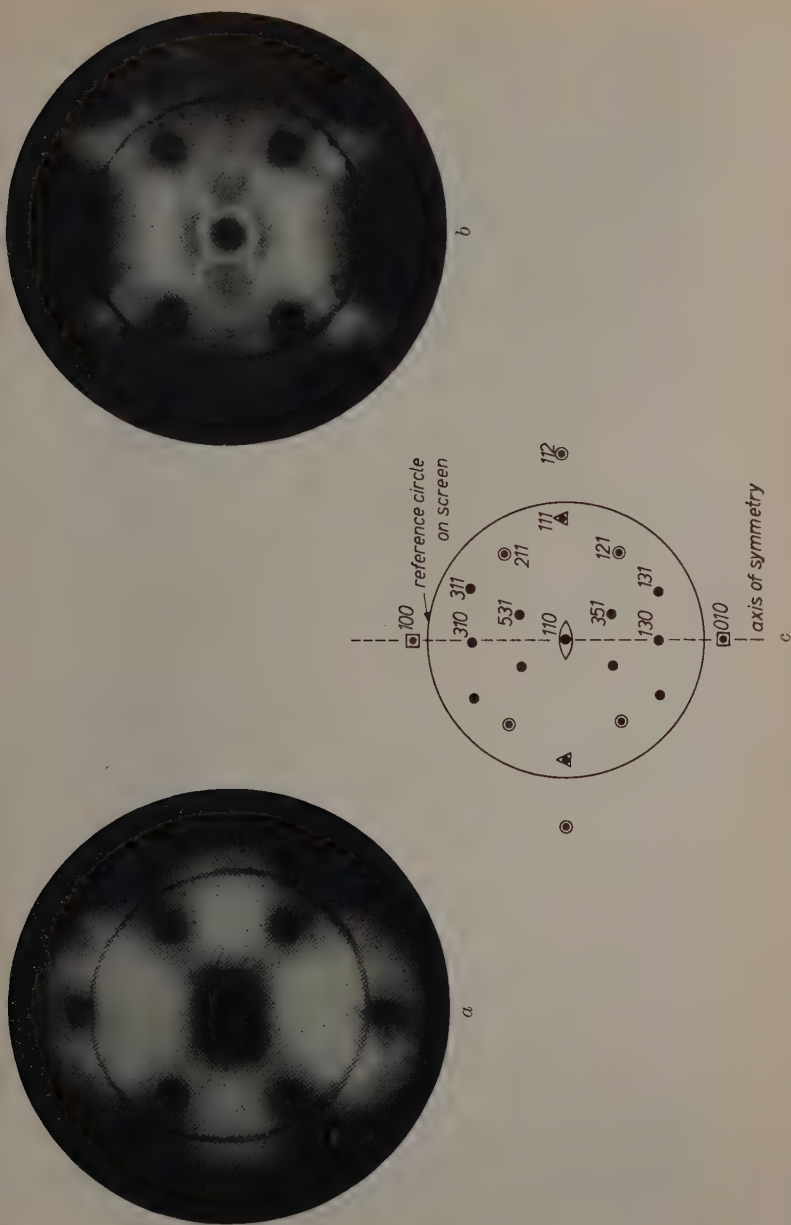


Fig. 3. Field emission patterns. *a* clean tungsten tip; *b* incipient surface corrosion; *c* key to crystallographic indices in *a* and *b*

2. Thermal Decomposition of the Surface Complexes

Upon heating the covered tungsten tip from 170° to 2000°C., the adsorption layer decomposes and finally the original clean tungsten surface is re-established. During the decomposition, the work function changes and in this process passes through at least two maxima. The changes in emissivity may be attributed to an intermediate surface oxide, as postulated by KORNIENKO⁶, and to a recrystallization of the surface. The latter phenomenon in particular is suggested by the appearance of the emission patterns. As this recrystallization occurs at an unusually low temperature (450°C. instead of 800 to 900°C.)⁷, the observation lends further support to the view that metal atoms left their original sites during stage (b).

3. Catalytic Decomposition of $HCOOH$ and $HCOOD$ on Tungsten Films

The decomposition rate of formic acid over a tungsten film obeys the general equation

$$r = r_0 p^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (r \text{ is expressed in molecules decomposing, per site, per second}).$$

The activation energy E was found to amount to 25 ± 0.5 kcal/mole. The reaction order n is zero at high pressure and low temperature. At pressures below 20 mm Hg and at a temperature of 262°C. n reaches a value of $\sim \frac{1}{2}$. This low reaction order indicates a high surface coverage of the tungsten film in the steady state of reaction. For complete coverage and an ideal zero-order reaction, the theory of absolute reaction rates⁸ predicts a pre-exponential factor of

$$r_0 p^n = \frac{kT}{h} K \approx 10^{13} K \quad (\text{molec. s}^{-1} \text{ site}^{-1})$$

(k = BOLTZMANN's constant, h = PLANCK's constant, K = transmission coefficient), whereas for a reaction on a sparsely covered surface with rate-determining adsorption step the pre-exponential factor

⁶ V. P. KORNIENKO, *Ukrainsk. Khim. Zhur.* **18** (1952) 579.

⁷ J. A. BECKER, *Solid State Physics*, Academic Press Inc. New York, London **7** (1958) 379.

⁸ L. L. VAN REIJEN and G. C. A. SCHUIT, *Bull. Soc. chim. Belgique* **67** (1958) 489.

would be expected to be lower by 10 powers of 10. Our experimental value was

$$\log r_0 p^n = 10 \pm 1.0,$$

in satisfactory agreement with the above conclusion that the catalyst surface is highly covered in the steady state and, consequently, the decomposition of the surface complex is rate-determining for the process.

Under normal conditions the dehydrogenation products $CO_2 + H_2$ were found to prevail over the dehydration products $CO + H_2O$ but still the content in dehydration products was essentially higher than would correspond to the water-gas equilibrium. When the catalyst surface was poisoned by traces of oxygen, the catalytic activity was found to decrease, while simultaneously, the selectivity shifted strongly in favour of a dehydration ($CO : CO_2 = 3 : 1$). The same phenomenon was observed at the end of each run; when the formic acid was nearly completely decomposed, the activity decreased and the relative yield of $CO + H_2O$ increased. Admission of fresh formic acid then caused a slow re-activation of the catalyst. We conclude, that the catalyst surface becomes oxidized, unless it is continuously reduced by fresh formic acid. Whereas the metallic part of the catalyst surface mainly catalyses the dehydrogenation of formic acid, the oxide patches have a different catalytic activity favouring the dehydration reaction. These conclusions are in line with the known equilibrium values⁹ for the oxidation and reduction of metallic tungsten and with general experience concerning the selectivity of metals and oxides with respect to formic acid decomposition.

When deutero formic acid $HCOOD$ was decomposed, the three isotopic hydrogen molecules H_2 , HD and D_2 were found to be primary decomposition products. The abundance of D_2 excludes the possibility of a monomolecular decomposition mechanism. However, the three gases were found to be generated in non-equilibrium distribution, the expression

$$\frac{(HD)^2}{(H_2)(D_2)}$$

having twice its equilibrium value. This result is markedly different from what was found on, for example, a gold catalyst². It is possible that the high population on the tungsten surface inhibits free mobility

⁹ J. I. GUERASSIMOV und I. A. VASSILIÉVA, J. Chim. physique **56** (1959) 636.

of the adsorbed hydrogen atoms and that in consequence the chance for a hydrogen atom to meet its former partner from the same original molecule and to desorb together with it, is higher than purely statistic.

IV. Discussion

Previous investigations had shown, that adsorption of formic acid on metals is dissociative, leading to a surface layer of metal formate. It was, however, uncertain, whether this adsorption mechanism would also hold for metals such as tungsten, of which hitherto to the best of our knowledge*, no bulk formates had been described in literature. — Moreover the polarity of the surface formates was not known.

The present results seem to provide the answer to both these questions. The adsorbed species very probably have the composition $HCOO$, as follows from the excess deuterium found in the gas after $HCOOD$ adsorption. The adsorbate is highly negative, causing a rise in work function by more than 0.6 volts. It remains, however, uncertain, whether the adsorption bond is completely ionic, for the measured electric moment depends on all elementary bond dipoles involved and on their relative orientation.

It has further been shown that adsorption of formic acid involves a rupture of metal-metal bonds³ instead of merely using free "dangling" valencies¹⁰ of the metal surface. For various adsorbing metals, this conclusion had already been established, as was mentioned in the introductory chapter. The present results show, that not only metal-metal bonds are broken, but that tungsten atoms even migrate into the formate layer. This migration starts from surface regions which are crystallographically "open". A temperature of 100°C. is sufficient to disrupt even the most stable crystal faces within a short time. The occurrence of bulk corrosion shows that migration of metal atoms readily takes place at room temperature.

The catalytic activity of tungsten with respect to the decomposition of formic acid vapour is understood by considering the properties of the intermediate formate layer on the catalyst surface. It had previously been shown², that the catalytic activity of metals follows a simple relationship, when plotted versus the heats of formation of the

* Neither GMELINS „Handbuch der anorg. Chemie“ nor BEILSTEINS „Handbuch der org. Chemie“ mentions a tungsten formate.

¹⁰ V. KH. MATYUSHENKO, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 128 (1959) 999.

corresponding formates. Fig.4 shows, that also tungsten obeys this general law. The heats of formation on the abscissa of this graph were estimated from the heats of formation of the metal oxides, to which they are proportional according to an empirical rule. The activity is, as usual, expressed by the temperature T_r , at which the reaction rate reaches a prefixed value. In Fig.4 a value of $\log r = 0.8$ was chosen. The metal-formate bond seems to be stronger for tungsten than for

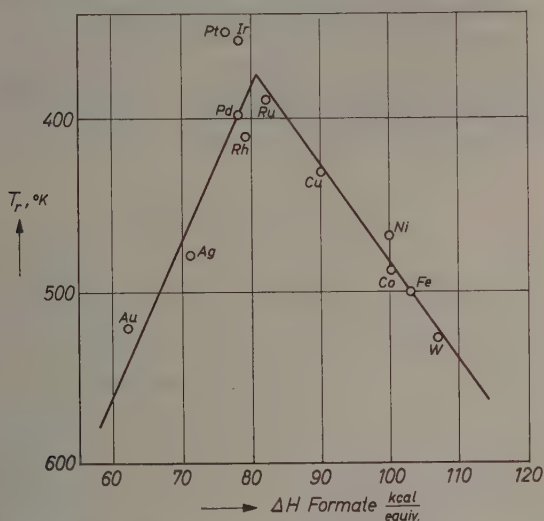


Fig. 4. Relation between catalytic activity and heat of formation of the formates

any of the metals hitherto used as catalyst for formic acid decomposition. Consequently, tungsten is situated at the foot of the descending branch in Fig.4, where the catalysts are located for which the decomposition step of the surface complex is rate-determining.

A peculiar feature of tungsten and other metals with high affinity towards oxygen is the effect of catalyst oxidation on catalytic activity. Both the metal and the oxide catalyse the decomposition of formic acid; but whereas the former is selective for dehydrogenation, the latter favours dehydration. As formic acid is a reducing agent for oxidized tungsten, whereas water is an oxidizing agent for tungsten metal⁹, the composition of the gas phase has a determining influence on selectivity and activity.

Acknowledgement

The authors thank Mr. G. J. H. DORGELO and Mr. A. VAN DEN BROEK for their valuable assistance in the experiments.

Summary

The interaction of formic acid vapour with tungsten was studied by means of field emission microscopy and by resistance measurements on vacuum-deposited films. Three stages were discerned: adsorption on the metal, surface corrosion and bulk corrosion. The surface complex was found to be a tungsten formate. Catalytic dehydrogenation of formic acid vapour on tungsten obeys the same general relationship as on other catalytic metals. A parallel dehydration is catalysed by oxide patches on the surface.

Untersuchungen zur Kinetik der Assoziation von Benzoessäure in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol mittels Ultraschallabsorption

Von

W. MAIER*, L. BORUCKI, B. DISCHLER, P. MANOGG und H. RIESEBERG

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. April 1960)

Mittels zweier Impulsapparaturen und einer optischen Apparatur wurde der Absorptionskoeffizient verdünnter Lösungen von Benzoessäure in CCl_4 und $C_6H_5CH_3$ für Ultraschall von 4, 12, 20 und 28 MHz (zum Teil auch 52 MHz) bei Temperaturen von 10 bis 50°C und Konzentrationen bis maximal 3 Molprozent gemessen. Unter der Voraussetzung, daß nur Dimerassoziation auftrate, wurden daraus die Geschwindigkeitskonstanten der Assoziations- und der Dissoziationsreaktion, die zugehörigen Aktivierungsenthalpien und -entropien sowie die Reaktionsenthalpien und -entropien berechnet. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Assoziation in CCl_4 nahezu die einer rein diffusionsbestimmten Reaktion ist. Der Unterschied der Reaktionsenthalpien in CCl_4 (10,4 kcal/Mol) und in Toluol (5,7 kcal/Mol) läßt die in letzterem wesentlich stärkere Solvation erkennen.

I. Einleitung

In zwei früheren Arbeiten war die Theorie der durch einen rein dimer assoziierenden Stoff in verdünnten Lösungen verursachten zusätzlichen Ultraschallabsorption behandelt¹ und auf Lösungen von Benzoessäure in Tetrachlorkohlenstoff² angewandt worden. Diese Untersuchungen wurden nun in folgender Hinsicht erweitert und ergänzt: 1. Die früheren Messungen waren nur bei einer einzigen Frequenz (20 MHz) durchgeführt worden; die reaktionskinetischen Daten waren aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit

* Jetzt: Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

¹ W. MAIER und H. D. RUDOLPH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 944.

² W. MAIER und H. D. RUDOLPH, Z. physik. Chem. Neue Folge **10** (1957) 83.

der Ultraschallabsorption ermittelt worden. Wir haben nun Messungen bei 4, 12, 20, 28 und 52 MHz vorgenommen und fanden die früher gefundenen Ergebnisse im wesentlichen bestätigt*. 2. Um den Lösungsmiteleinfluß festzustellen, haben wir verdünnte Lösungen von Benzoesäure in Toluol bei 4, 12, 20 und 28 MHz untersucht. 3. Um die kleinen Unterschiede zwischen Lösung und Lösungsmittel genauer messen zu können, haben wir eine Differenzmethode angewandt.

II. Experimentelles

a) Substanzen

Benzoesäure, p.a., von Merck und Riedel de Haen; ohne Vorbehandlung verwendet. CCl_4 , chem. rein., von Riedel de Haen; in Umlaufapparatur über P_2O_5 destilliert. *Toluol*, schwefelfrei, p.a., von Riedel de Haen; in Umlaufapparatur über Na destilliert.

b) Apparaturen

Die Messungen an den CCl_4 -Lösungen wurden bei 12, 20 und 28 MHz mit der früher beschriebenen⁴ optischen Apparatur, bei 52 MHz mit einer Impulsapparatur mit Quarzverzögerungsstab⁵ durchgeführt. Für ergänzende Messungen bei 4 MHz und für die Messungen bei 4, 12, 20 und 28 MHz an den Toluollösungen wurde eine neu entwickelte Impulsapparatur⁶ benutzt, die nach folgender Differenzmethode arbeitet: Die Absorptionszelle ist in zwei Kammern unterteilt; in der einen befinden sich die Lösung und der Sendequarz, in der andern das reine Lösungsmittel und der Empfangsquarz. Die Trennwand trägt als schalldurchlässiges Fenster einen unbelegten Schallquarz derselben Eigenfrequenz. Man verschiebt den Sende-

* Gelegentlich seiner Tätigkeit im Laboratorium von Herrn Dr. ANDREAE, Imperial Chemical Industries, The Frythe, konnte der eine von uns (B. D.) noch einige ergänzende Messungen an CCl_4 -Lösungen der Benzoesäure bei 295 kHz, 510 kHz und 1,55 MHz nach der Strömungsmethode³ durchführen, wofür wir Herrn Dr. ANDREAE auch an dieser Stelle herzlich danken möchten. Die hierbei erhaltenen Daten sind ihrer größeren Ungenauigkeit wegen im folgenden nicht zur Auswertung mit verwendet worden; sie liegen innerhalb ihrer Fehlergrenzen auf den aus den Freiburger Messungen sich ergebenden Kurven und bestätigen damit die Annahme einer einzigen Relaxationszeit.

³ D. N. HALL and J. LAMB, Proc. Physic. Soc. **73** (1959) 354.

⁴ A. MEZ und W. MAIER, Z. Naturforsch. **10a** (1955) 997.

⁵ W. MAIER und K. H. KREBS (in Vorbereitung).

⁶ W. MAIER und H. RIESEBERG, Z. Physik (in Vorbereitung).

und den Empfangsquarz bei festgehaltenem gegenseitigem Abstand relativ zur Kammertrennwand und mißt die dabei auftretende Änderung der Schallamplitude am Empfangsquarz, aus der sich die Differenz der Absorptionskoeffizienten unmittelbar entnehmen läßt.

c) Meßmethode und Genauigkeit

Der Amplitudenabsorptionskoeffizient der Lösung α bzw. die Differenzabsorption

$$\Delta\alpha \equiv \alpha - \alpha_{LM} \quad (LM = \text{Lösungsmittel})$$

wurden bei fester Frequenz ν und Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Aus den graphisch gemittelten Kurven der Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb.3) wurden die für die Auswertung benutzten Daten entnommen. Der wahrscheinliche Streufehler der so erhaltenen α/ν^2 -Werte beträgt $\pm 0,5\%$ (bzw. $\pm 1\%$) für die CCl_4 -Messungen bei 12,20 und 28 MHz (bzw. 52 MHz). Die $\Delta\alpha/\nu^2$ -Werte der Differenzmessungen sind auf $\pm 1\%$ genau.

III. Theoretisches

Wir gehen von der Annahme aus, daß die Kinetik der Assoziation und Dissoziation der Benzoesäure durch

$$\frac{dx_2}{dt} = k_{21} x_2 - k_{12} x_1^2 \quad (1)$$

(x_1 und x_2 = Molenbrüche der Monomeren und Dimeren) ausreichend beschrieben sei. Die durch sie verursachte zusätzliche Ultraschallabsorption ist dann vom einfachen Relaxationstyp (nur *eine* Relaxationszeit τ)

$$\frac{\alpha_R}{\nu^2} = \frac{D\tau}{1 + \omega^2\tau^2},$$

und es gilt für den Absorptionskoeffizienten der Lösung die Gleichung

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{\alpha_{LM}}{\nu^2} + \frac{D\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \Delta B. \quad (2)$$

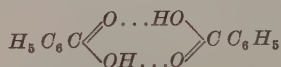
$\frac{\alpha_{LM}}{\nu^2} + \Delta B$ stellt den durch Schwingungsrelaxation und andere Prozesse verursachten Absorptionsanteil der Lösung dar, der sich durch den konzentrationsabhängigen Zusatz ΔB von der Eigenabsorption des Lösungsmittels unterscheidet. Wenn α_{LM}/ν^2 , wie bei CCl_4 und Toluol, in dem zur Messung benutzten Frequenzbereich

frequenzunabhängig ist, gilt dies i. a. auch für ΔB . Letzteres kann im Bereich kleiner Konzentrationen proportional zum Einwaagemolenbruch x_0 gesetzt werden:

$$\Delta B(x_0, T) = b(T) \cdot x_0. \quad (3)$$

Der Faktor b variiert erfahrungsgemäß nur wenig mit der Temperatur (vgl. ⁴).

Bezüglich des gelösten Stoffes ist noch eine Komplikation möglich: Wenn derselbe mehrere rotationsisomere Formen aufweist, die sich energetisch unterscheiden, kann eine weitere zusätzliche Ultraschallabsorption auftreten. Bei der Benzoesäure sind bisher keine Anzeichen eines solchen Verhaltens beobachtet worden, obwohl es beim monomeren Molekül für das H -Atom der OH -Gruppe zwei energetisch verschiedene Gleichgewichtslagen in der Molekülebene geben mag. Beim Doppelmolekül ist dagegen keine Rotationsisomerie vorhanden, sofern dasselbe tatsächlich nur in der Form



vorkommt, wie allgemein angenommen wird.

ΔB (bzw. b) und die für den Reaktionsanteil charakteristischen Größen D und τ lassen sich durch Messungen bei mindestens drei verschiedenen Frequenzen für jedes x_0 und T bestimmen. In manchen Fällen allerdings erzielt man genauere Resultate, wenn man b aus der Konzentrationsabhängigkeit der Absorption ermittelt und die Frequenzabhängigkeit nur für die Berechnung von D und τ ausnutzt (vgl. Kap. IV).

D und τ sind nach der für Lösungen kleiner Konzentration gültigen Theorie⁷ in folgender Weise durch die Assoziationsenthalpie ΔH , die Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{21} [vgl. (1)] und die Gleichgewichtskonstante $K = k_{21}/k_{12}$ bestimmt:

$$D = \frac{2\pi^2 R'}{u} \cdot \frac{C_p - C_v}{C_p \cdot C_v} \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{K}{8} \left(\frac{1 + 4x_0/K}{\sqrt{1 + 8x_0/K}} - 1 \right) \quad (4)$$

und

$$\frac{1}{2\pi\tau} \equiv \nu_r = \frac{k_{21}}{2\pi} \sqrt{1 + 8x_0/K} \quad (5)$$

⁷ W. MAIER, K. H. KREBS und J. STANGE, Z. physik. Chem. Neue Folge **23** (1960) 210

(u bzw. C_p und C_v = Schallgeschwindigkeit bzw. Molwärmen der Lösung; bei kleinen Konzentrationen durch die Daten des reinen Lösungsmittels anzunähern).

Um die drei Größen ΔH , k_{12} und k_{21} einzeln zu erhalten, kann man entweder die durch (4) und (5) gegebene Konzentrationsabhängigkeit oder die Temperaturabhängigkeiten ausnutzen. Für letztere setzt man an:

$$K = \exp(-\Delta G/RT) \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} k_{12} &= (kT/h) \exp(-\Delta G_{12}^\ddagger/RT) \\ k_{21} &= (kT/h) \exp(-\Delta G_{21}^\ddagger/RT) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

mit

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \Delta G_{12}^\ddagger = \Delta H_{12}^\ddagger - T \cdot \Delta S_{12}^\ddagger, \Delta G_{21}^\ddagger = \Delta H_{21}^\ddagger - T \cdot \Delta S_{21}^\ddagger.$$

Sieht man, wie üblich⁸, die Enthalpiegrößen ΔH , ΔH_{12}^\ddagger und ΔH_{21}^\ddagger als temperaturunabhängig an, so kann man sie aus der Temperaturabhängigkeit der K , k_{12} und k_{21} bestimmen und erhält dann auch die Entropiegrößen.

IV. Benzoesäure in CCl_4 . Ergebnisse

Abb. 1 bringt einen Teil der an den CCl_4 -Lösungen erhaltenen Ergebnisse. Weil α_{LM} bei CCl_4 um etwa eine Größenordnung stärker ist als α_R und weil außerdem die Meßfrequenzen bei den tieferen Temperaturen oberhalb der Relaxationsfrequenz liegen, lassen sich D , ΔB und τ aus der Frequenzabhängigkeit von α/ν^2 nicht mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Wir haben daher zunächst auf das früher² schon beschriebene Auswerteverfahren zurückgegriffen und haben b nach

$$b = -\frac{1}{\nu^2} \frac{(g_2 - g_3) \Delta^{(1)}\alpha + (g_3 - g_1) \Delta^{(2)}\alpha + (g_1 - g_2) \Delta^{(3)}\alpha}{(g_2 - g_3) x_0^{(1)} + (g_3 - g_1) x_0^{(2)} + (g_1 - g_2) x_0^{(3)}} \quad (8)$$

$$(\text{mit } g_i \equiv \Delta^{(i)}\alpha/x_0^{(i)}, i = 1, 2, 3)$$

aus den Meßdaten von jeweils 3 verschiedenen Konzentrationen $x_0^{(i)}$ bei fester Frequenz und Temperatur bestimmt. Es ergab sich innerhalb einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ ein frequenz- und temperaturunabhängiger Wert von

$$b = 36 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2.$$

⁸ R. O. DAVIES and J. LAMB, Quart. Rev. chem. Soc., London **11** (1957) 134

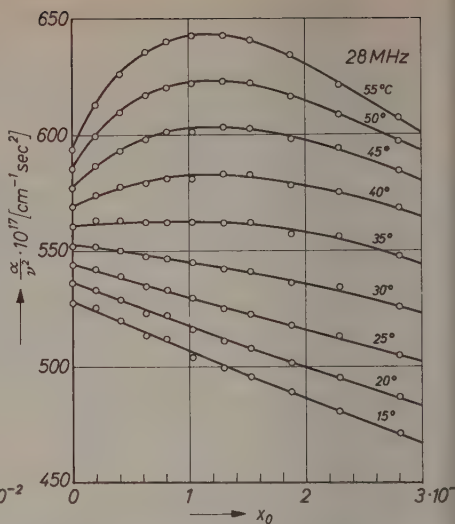
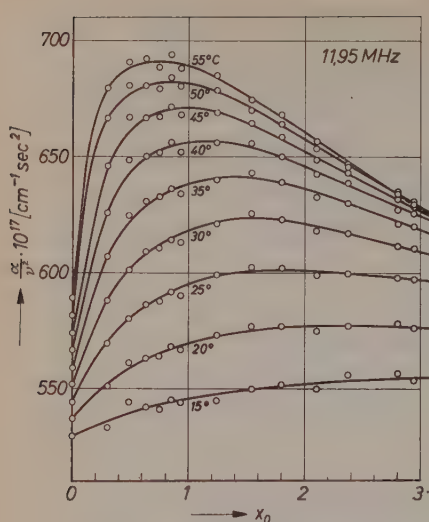


Abb. 1. Benzoesäure in CCl_4 . Konzentrationsabhängigkeit der Ultraschallabsorption bei $\nu = 11,95$ und $28,00$ MHz. Parameter: Temperatur

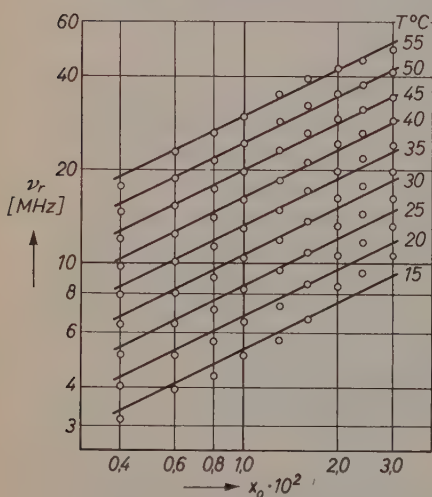


Abb. 2. Benzoesäure in CCl_4 . Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationsfrequenz ν_r ; doppelt-logarithmisch. Die eingezeichneten Geraden haben die Steigung 0,5. Parameter: Temperatur

Bildet man mit diesem Wert die Differenz $\frac{\alpha}{v^2} - \frac{\alpha_{LM}}{v^2} - b x_0$, die nach (2) den uns allein interessierenden Reaktionsanteil darstellt, so ist dieser tatsächlich für alle 5 Meßfrequenzen in guter Übereinstimmung mit der durch eine einzige Relaxationszeit τ beschriebenen Frequenzabhängigkeit.

$D\tau$ ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen als konzentrationsunabhängig. Die Konzentrationsabhängigkeit von ν_r ist in Abb. 2 in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt. Mit Ausnahme der bei $T < 35^\circ\text{C}$ für $x_0 \geq 0,02$ erhaltenen Werte liegen alle Punkte innerhalb ihrer Fehlergrenzen auf Geraden der Steigung 0,5.

Diese Ergebnisse sind mit den Beziehungen (4) und (5) im Ein-

klang. Letztere vereinfachen sich wegen $K \ll x_0$ (Benzoessäure in CCl_4 : $K \cong 10^{-5}$, vgl. ⁹) nämlich zu

$$D\tau = \frac{\pi^2 \cdot R}{8u} \cdot \frac{C_p - C_v}{C_p \cdot C_v} \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \cdot \frac{1}{k_{12}} \quad (4a)$$

$$\nu_r^2 = (2/\pi^2) \cdot k_{12} \cdot k_{21} \cdot x_0. \quad (5a)$$

u , C_p und C_v sind bei den hier benutzten geringen Konzentrationen praktisch konzentrationsunabhängig und können durch die reinen CCl_4 -Werte ersetzt werden.

Für die weitere Auswertung wird (7) in (5a) und (4a) eingesetzt. Die Temperaturabhängigkeit von $D\tau$ und ν_r ist innerhalb der Fehlergrenzen allein durch die der Faktoren $\exp(-\Delta H_{ij}^\ddagger/RT)$ gegeben. In $D\tau$ und $\ln \nu_r$, beide gegen $1/T$ aufgetragen, liegen auf Geraden, aus deren Steigungen ΔH_{12}^\ddagger und $\Delta H_{12}^\ddagger + \Delta H_{21}^\ddagger$ entnommen werden können

Tabelle 1. Benzoessäure in CCl_4

Benutzte Daten des Lösungsmittels (mittlere Werte für 15° bis 55°):

$$\begin{array}{l} u = 9 \cdot 10^4 \text{ m/sec (eigene Messungen)} \\ C_p = 31,8 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ C_v = 21,8 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} u \\ C_p \\ C_v \end{array}} \right\}^{10}$$

Ergebnisse aus Ultraschallabsorption:

$$\begin{array}{l} \Delta H_{21}^\ddagger = (13,3 \pm 1,3) \text{ kcal/Mol Dimere} \\ \Delta H_{12}^\ddagger = (2,9 \pm 0,6) \text{ kcal/Mol Dimere} \\ \Delta H = (10,4 \pm 1,5) \text{ kcal/Mol Dimere} \end{array}$$

Temperatur [°C]	15	20	25	30	35	40	45	50	55
$k_{12}^{(x)} \cdot 10^{-9}$ [sec ⁻¹]	41	45	48	52	56	61	66	70	75
$k_{12}^{(c)} \cdot 10^{-9}$ [l/Mol · sec]	3,9	4,3	4,7	5,1	5,5	6,0	6,6	7,0	7,6
$k_{21} \cdot 10^{-6}$ [sec ⁻¹]	0,34	0,51	0,74	1,1	1,5	2,1	3,0	4,2	5,8
$K^{(x)} \cdot 10^4$ [dim.-los]	0,08	0,11	0,15	0,20	0,27	0,35	0,46	0,59	0,76
$K^{(c)} \cdot 10^4$ [Mol/l]	0,83	1,1	1,5	2,1	2,75	3,6	4,6	5,9	7,6

Fehler: $k_{12} \pm 30\%$; $k_{21} \pm 30$ bis $\pm 60\%$ (mit fallender Temperatur anwachsend); K entsprechend $K = k_{21}/k_{12}$.

$$\begin{array}{l} \Delta S_{21}^\ddagger = (13 \pm 3,7) \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol Dimere} \\ \Delta S_{12}^\ddagger = (0 \pm 1,3) \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol Dimere} \\ \Delta S = (13 \pm 3,8) \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol Dimere} \end{array}$$

⁹ J. T. HARRIES and M. E. HOBBS, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 1419.

¹⁰ F. A. SCHULZE, Physik. Z. **26** (1925) 153.

(vgl. Abb. 4). Die bei $T < 35^\circ\text{C}$ für $x_0 < 0,02$ erhaltenen Werte zeigen stärkere Abweichungen. Der Reaktionsanteil der gemessenen Absorption ist in diesen Fällen sehr gering, die Fehler sind verhältnismäßig groß.

Mit ΔH_{12}^\ddagger und $\Delta H_{12}^\ddagger + \Delta H_{21}^\ddagger$ ist auch $\Delta H = \Delta H_{21}^\ddagger - \Delta H_{12}^\ddagger$ gegeben, und man kann nun k_{12} nach (4a) berechnen, womit k_{21} nach (5a) bestimmbar wird. Damit sind auch $K = k_{21}/k_{12}$ und die Entropiegrößen ΔS_{12}^\ddagger , ΔS_{21}^\ddagger und ΔS nach (7) gegeben. Tab. 1 bringt die Ergebnisse. k_{12} und K sind darin für die beiden Konzentrationsmaße Molenbruch x und Molarität c (Mol/Liter) angegeben. Die Richtigkeit der Entropiewerte hängt von der der Enthalpiewerte ab.

V. Benzoessäure in Toluol. Ergebnisse

Im Falle der Toluollösungen ist die Differenzabsorption

$$\frac{\Delta\alpha}{\nu^2} = \frac{D\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \Delta B \quad (2a)$$

bei neun verschiedenen Konzentrationen ($0,001 < x_0 < 0,02$) im Temperaturbereich von 10 bis 40°C jeweils bei 4, 12, 20 und 28 MHz gemessen worden. Abb. 3 bringt einen Teil der Ergebnisse.

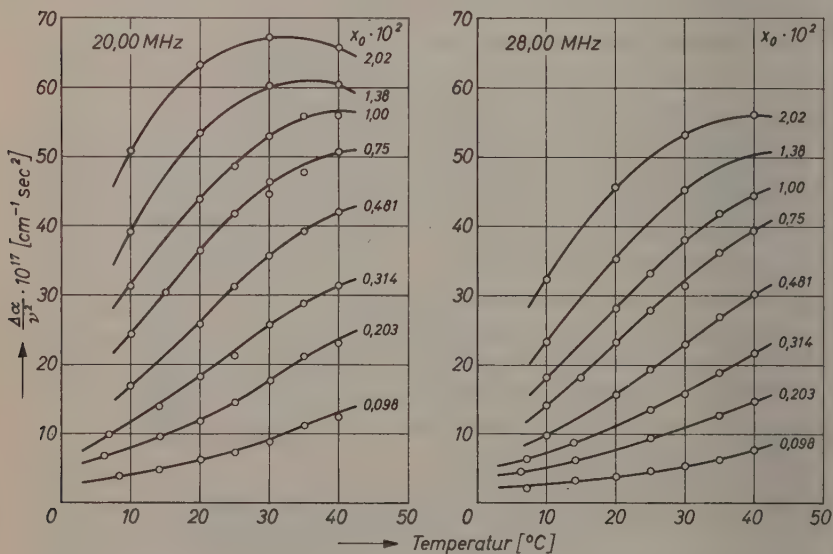


Abb. 3. Benzoessäure in Toluol. Temperaturabhängigkeit der Differenzabsorption $\Delta\alpha/\nu^2$ bei $\nu = 20,00$ und $28,00$ MHz. Parameter: Konzentration

Die höhere Genauigkeit der Differenzmethode erlaubt es, τ (bzw. $\nu_r = 1/2\pi\tau$), $D\tau$ und ΔB für jede Konzentration und Temperatur aus der durch (2a) gegebenen Frequenzabhängigkeit zu berechnen. Für ΔB erhält man sehr kleine Werte ($< 3 \cdot 10^{-17} \text{ sec}^2/\text{cm}$), über deren Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit nichts mehr ausgesagt werden kann.

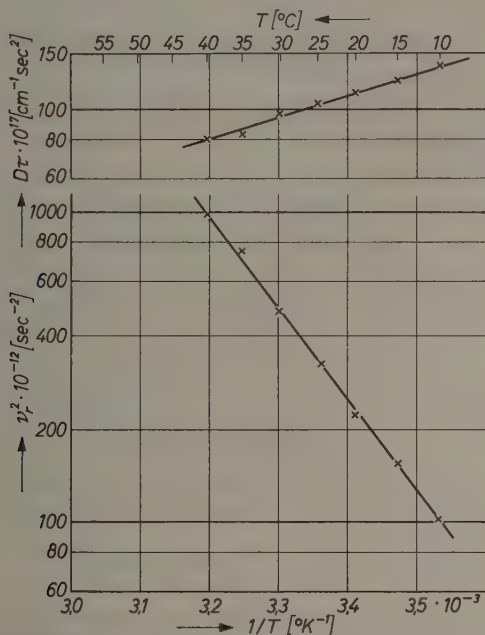


Abb. 4. Benzoesäure in Toluol. $D\tau$ und ν_r^2 in logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit von $1/T$; Molenbruch $x_0 = 0,01$

Die $D\tau$ -Werte zeigen – im Gegensatz zu CCl_4 – eine merkliche Konzentrationsabhängigkeit. Die für $K \ll x_0$ gültige Näherung (4a) ist bei den Toluollösungen also nicht mehr brauchbar. Wir gehen deswegen von der für $\sqrt{K/8x_0} < 1$ und $x_0 \ll 1$ geltenden Näherung

$$D\tau = \frac{\pi^2 R}{8u} \frac{C_p - C_v}{C_p \cdot C_v} \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{1}{k_{12}} \left(1 - \sqrt{K/2x_0} \right) \quad (4b)$$

aus (vgl. ¹). Die experimentell gefundene Konzentrationsabhängigkeit läßt sich im Bereich $0,003 < x_0 < 0,01$ recht gut durch (4b) dar-

stellen, wobei sich für K Werte von einigen 10^{-4} ergeben. Bei Konzentrationen unterhalb $x_0 = 0,003$ ist der mit fallender Konzentration rasch anwachsenden Fehler wegen ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment nicht mehr möglich. Im Bereich $x_0 > 0,01$ liegt dagegen eine gewisse Diskrepanz vor, indem die experimentellen $D\tau$ -Werte mit steigender Konzentration in geringem Maße absinken, während sie nach der Theorie asymptotisch gegen einen Maximalwert streben müßten. Die Abweichungen sind nicht sehr erheblich, so daß es gerechtfertigt erscheint, den Faktor $\frac{\pi^2 R}{8u} \frac{C_p - C_v}{C_p \cdot C_v} \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{1}{k_{12}}$ in (4b) durch Anpassen an die experimentellen Werte im Bereich $0,003 < x_0 < 0,01$ zu bestimmen.

Für die Relaxationsfrequenzen ν_r gilt die Gl.(5). Die experimentellen ν_r^2 -Werte ergeben sich innerhalb ihrer Fehlergrenzen als lineare Funktionen von x_0 . Die k_{21} -Werte sind allerdings zu klein, als daß sie aus den Ordinatenabschnitten mit brauchbarer Genauigkeit entnommen werden könnten. Die Steigungen der Geraden liefern aber

Tabelle 2. *Benzoessäure in Toluol*

Benutzte Daten des Lösungsmittels (mittlere Werte für 10° bis 40°C):

$$\begin{array}{ll} u = 1305 \text{ m/sec (eigene Messungen)} \\ C_p = 37,8 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ C_v = 27,2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} u \\ C_p \\ C_v \end{array}} \right\} 10$$

Ergebnisse aus Ultraschallabsorption:

$$\begin{array}{ll} \Delta H_{21}^\ddagger = (8,8 \pm 0,7) \text{ kcal/Mol Dimere} \\ \Delta H_{12}^\ddagger = (3,0 \pm 0,15) \text{ kcal/Mol Dimere} \\ \Delta H = (5,8 \pm 0,9) \text{ kcal/Mol Dimere} \end{array}$$

Temperatur $[\text{ }^\circ\text{C}]$	10	15	20	25	30	35	40
$k_{12}^{(x)} \cdot 10^{-10} \quad [\text{sec}^{-1}]$	1,1	1,2	1,4	1,5	1,6	1,8	1,9
$k_{12}^{(c)} \cdot 10^{-9} \quad [\text{l/Mol} \cdot \text{sec}]$	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,9	2,1
$k_{21} \cdot 10^{-6} \quad [\text{sec}^{-1}]$	1,7	2,2	2,7	3,7	4,8	6,2	7,5
$K^{(x)} \cdot 10^4 \quad [\text{dim.}-\text{los}]$	1,5	1,8	2,0	2,5	3,0	3,5	3,9
$K^{(c)} \cdot 10^3 \quad [\text{Mol/l}]$	1,5	1,7	1,8	2,3	2,8	3,2	3,6

Fehler: $k_{12} \pm 50\%$; $k_{21} \pm 60\%$; K entsprechend $K = k_{21}/k_{12}$.

$$\begin{array}{ll} \Delta S_{21}^\ddagger = (0,8 \pm 1,1) \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol Dimere} \\ \Delta S_{12}^\ddagger = (-1,9 \pm 0,5) \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol Dimere} \\ \Delta S = (2,7 \pm 0,7) \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol Dimere} \end{array}$$

das Produkt $k_{12} \cdot k_{21}$. Die weitere Auswertung erfolgt nun wie im Falle der CCl_4 -Lösungen auf Grund der im wesentlichen nur durch (7) bestimmten Temperaturabhängigkeit von $D\tau$ und von $k_{12} \cdot k_{21}$. Abb. 4 zeigt die logarithmische Auftragung dieser Größen zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpien. Die weitere Auswertung erfolgt wie bei den CCl_4 -Lösungen. Tab. 2 bringt die Ergebnisse.

VI. Diskussion

Es sei zunächst darauf hingewiesen, daß die an den CCl_4 -Lösungen im Bereich von 300 kHz bis 52 MHz gefundene Frequenzabhängigkeit des Ultraschallabsorptionskoeffizienten sich tatsächlich mit einer einzigen Relaxationszeit beschreiben läßt, wie wir dies bei unseren früheren Untersuchungen^{1,2} vorausgesetzt hatten. Die damals erhaltenen reaktionskinetischen Werte stimmen auch innerhalb der Fehlergrenzen mit den in dieser Arbeit abgeleiteten überein. Ob die einfache kinetische Gl. (1) den Reaktionsverlauf vollständig beschreibt, ist damit noch nicht entschieden; denn es kann durchaus sein, daß die Assoziationsreaktion z. B. in zwei Stufen verläuft, indem sich zuerst nur *eine* *H*-Brücke bildet und dieses „Halbassoziat“ dann anschließend in das „Vollassoziat“ (zwei *H*-Brücken) umspringt. Wenn der zweite Vorgang schnell genug verläuft, ist dies mit den Ergebnissen der Ultraschallabsorptionsmessungen durchaus vereinbar.

a) Gleichgewichtskonstante

In Abb. 5 sind die über die Gleichgewichtskonstante der Benzoesäuredimerisation in Lösungen zur Zeit vorhandenen neueren Daten zusammengestellt. Neben unseren Ultraschallergebnissen finden sich die Ergebnisse von Dampfdruckmessungen (WALL und BANES¹¹), ebullioskopischen (ALLEN und CALDIN¹²) und kryoskopischen (BARTON und KRAUS¹³, HOFFMANN¹⁴) Bestimmungen. Die Werte zeigen eine in der Reihenfolge CCl_4 , Benzol, Toluol (Xylol) anwachsende entassoziierende Wirkung des Lösungsmittels an, wie man sie erwarten wird. Die einzige für Xylol bisher gemessene Gleichgewichtskonstante

¹¹ F. T. WALL and F. W. BANES, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 898.

¹² G. ALLEN and E. F. CALDIN, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 895.

¹³ B. C. BARTON and C. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 4561.

¹⁴ E. G. HOFFMANN, MPI f. Kohleforschung, Mülheim (Ruhr), private Mitteilung.

liegt nahezu auf der Toluol-Kurve. Ob dies auch für andere Temperaturen gilt, soll durch weitere Ultraschallabsorptionsmessungen festgestellt werden.

b) Energiegrößen

Die Reaktionsenthalpie der Benzoesäure ist für Lösungen bisher nur bei Benzol bestimmt worden. Als Mittel der nach drei verschiedenen Methoden durchgeführten Messungen (siehe oben Abb.5) er-

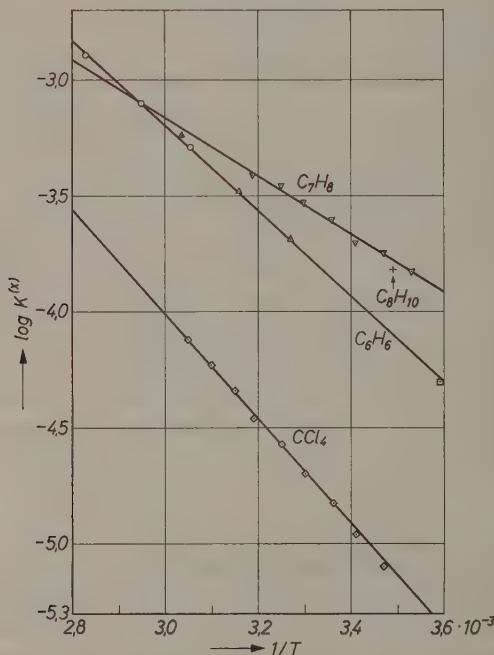


Abb. 5. Logarithmus der Gleichgewichtskonstante der Benzoesäuredissoziation in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von $1/T$. —◇— CCl_4 . Diese Arbeit. —△— C_6H_6 . WALL und BANES¹¹. —○— C_6H_6 . ALLEN und CALDIN¹². —□— C_6H_6 . BARTON und KRAUS¹³. —▽— C_7H_8 . Diese Arbeit. —+— C_8H_{10} . HOFFMANN¹⁴

gibt sich: $\Delta H = 8,4 \pm 0,5$ kcal/Mol Dimere. Wenn sich auch die Fehlergrenzen gerade noch berühren, so dürfte der Unterschied in ΔH zwischen CCl_4 und Benzol doch reell sein. Er läßt sich zwanglos auf die in Benzol wesentlich stärkere Solvatisierung der monomeren Benzoesäuremoleküle und die damit verbundene Energieerniedrigung

zurückführen. In dem polaren Lösungsmittel Toluol macht sich dieser Effekt noch stärker bemerkbar, so daß die Reaktionsenthalpie hier um 1,7 kcal/Mol unter der der Benzollösungen liegt.

Die Aktivierungsenthalpien der Assoziation ΔH_{12}^+ und der Dissoziation ΔH_{21}^+ sind auf anderem Wege bisher noch nicht bestimmt worden. Es erscheint bemerkenswert, daß die ΔH_{12}^+ -Werte in unseren beiden Lösungsmitteln innerhalb ihrer Genauigkeitsgrenzen übereinstimmen ($\approx 3,0$ kcal/Mol) und etwa gleich dem für einen Platzwechsel in normalen Flüssigkeiten benötigten Energiebetrag ($\approx 2,8$ kcal/Mol)¹⁵ sind.

c) Entropiegrößen

Der für die CCl_4 -Lösungen erhaltene ΔS -Wert von 13 cal/Grad · Mol entspricht etwa dem für die Benzollösungen verschiedener Carboxylsäuren gefundenen mittleren Wert von 11 cal/Grad · Mol¹⁶. Der gegenüber Benzol etwas höhere Betrag läßt sich mit der in CCl_4 schwächeren Solvation der Monomeren erklären, doch liegt der Unterschied noch innerhalb der Fehlergrenzen. Tatsächlich liegt ja, worauf ALLEN und CALDIN¹⁶ hingewiesen haben, die auf Standardverhältnisse umgerechnete Reaktionsentropie ΔS wesentlich unter dem der Teilchenvermehrung (Dissoziation!) entsprechenden Betrag, was sich in primitivster Näherung durch die Teilchenreduktion infolge der Solvation („Anfrieren von Lösungsmittelmolekülen“) erklären läßt.

Daß die Aktivierungsentropie der Assoziation in CCl_4 praktisch gleich Null ist, stimmt mit dem für die Aktivierungsenthalpie erhaltenen Ergebnis überein, nach welchem es nur des letzten Diffusionssprungs eines in die Nähe eines anderen Monomeren diffundierten monomeren Benzoessäuremoleküls bedarf, um sofort zur Dimerenbildung zu führen. Die Solvatationshülle scheint demnach keineswegs spezifisch die Carboxyl-Gruppe zu blockieren, sondern gibt letztere eben im Zuge der Wärmebewegung gelegentlich frei und läßt ein herandiffundiertes monomeres Benzoessäuremolekül in die Leerstelle springen.

Im Gegensatz zu den an den CCl_4 -Lösungen erhaltenen Ergebnissen sind die für die Toluol-Lösungen gefundenen Entropiewerte nicht so leicht zu interpretieren. Der wesentlich kleinere Betrag für die Reaktionsentropie ist qualitativ zwar mit der aus der Reaktionsenthalpie

¹⁵ J. FRENKEL, Kinetic Theory of Liquids, Oxford 1946, Clarendon Press.

¹⁶ G. ALLEN and E. F. CALDIN, Quart. Rev. chem. Soc., London 7 (1953) 255.

schon gefolgerten verstärkten Solvation im Einklang, doch ist der beobachtete Wert von nur 2,5 cal/Grad · Mol überraschend niedrig. Noch merkwürdiger ist der nahezu verschwindende Wert für die Aktivierungsentropie der Dissoziation. Er scheint anzuzeigen, daß die durch die Dissoziation bewirkte Teilchenvermehrung durch die Solvation praktisch wieder kompensiert wird. Eine weiter in Einzelheiten gehende Diskussion – insbesondere auch eine solche der ΔS_{12}^\ddagger -Werte – scheint uns nicht angemessen zu sein, weil die Unsicherheit dieser Zahlen hierfür doch noch zu groß ist.

d) Geschwindigkeitskonstanten

Auch für die Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation, k_{12} , und der Dissoziation, k_{21} , liegen in der Literatur keine vergleichbaren Werte vor, da diese Größen bisher noch nicht bestimmt worden sind. k_{12} hat in CCl_4 bei Raumtemperatur den sehr hohen Wert von $4 \cdot 10^9$ l/Mol · sec und liegt damit nur um etwa eine Zehnerpotenz unter den höchsten bisher beobachteten Werten dieser Art, wie sie bei protolytischen Rekombinationsreaktionen in wäßrigen Lösungen gefunden worden sind¹⁷. Letztere sind als rein diffusionsbestimmte Vorgänge erkannt worden¹⁷. Wahrscheinlich trifft dies im wesentlichen auch für die Benzoesäureassoziation in CCl_4 zu; denn eine rohe Abschätzung der Begegnungshäufigkeit der monomeren Benzoesäuremoleküle führt auf Werte der beobachteten Größenordnung*. In Übereinstimmung hiermit hat sich für ΔS_{12}^\ddagger praktisch der Wert Null ergeben. In Toluol ist k_{12} etwa ein Drittel des in CCl_4 gefundenen Betrags, während für einen rein diffusionsbestimmten Vorgang entsprechend der kleineren Viskosität des Lösungsmittels eher eine größere Geschwindigkeitskonstante zu erwarten wäre. Hier macht sich die – vielleicht für die Bildung eines geeignet orientierten Übergangskomplexes benötigte – Entropievermehrung um 1,9 cal/Grad · Mol bemerkbar.

VII. Schluß

Die Ultraschallabsorptionsmessungen an Lösungen von Benzoesäure in CCl_4 und Toluol haben gezeigt, daß die Assoziationsreaktionen extrem schnell verlaufende Vorgänge sind, deren Geschwindigkeit in

* Hierauf hat uns zuerst Herr Dr. M. EIGEN hingewiesen (vgl.¹⁷), dem wir auch an dieser Stelle für seine Diskussionen herzlich danken.

¹⁷ M. EIGEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64 (1960) 115.

CCl_4 im wesentlichen nur durch die für das Zueinanderdiffundieren der Monomeren benötigte Zeit bestimmt ist. Hierfür sprechen nicht nur die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten (siehe oben), sondern auch die Tatsache, daß für die Aktivierungsenergie der Assoziation ein der Platzwechselenergie in Flüssigkeiten entsprechender Betrag gefunden wurde. Für eine genauere quantitative Nachprüfung insbesondere auch der Rolle des Lösungsmittels (etwa nach der von WAITE¹⁸ gegebenen Theorie) reicht die Genauigkeit des vorliegenden Zahlenmaterials noch nicht aus.

Die Geschwindigkeit der Dissoziation ist der hierfür benötigten Zufuhr von Dissoziationsenergie entsprechend wesentlich geringer. Hier unterscheiden sich auch die beiden Lösungsmittel stärker voneinander, indem die Reaktionsenthalpie in Toluol mit 5,7 kcal/Mol gegenüber der in CCl_4 (10,4 kcal/Mol) erheblich herabgesetzt ist. Zweifellos macht sich hier der Einfluß der Solvation bemerkbar. Eine Diskussion desselben wollen wir an dieser Stelle noch nicht durchführen, da wir zur Zeit mit Messungen an weiteren Lösungsmitteln beschäftigt sind und deren Ergebnisse abwarten wollen. Dasselbe gilt für eine ins einzelne gehende Diskussion der beobachteten Entropieänderungen und der damit verbundenen molekular-statistischen Vorstellungen.

Die vorliegenden Untersuchungen sind im Physikalischen Institut der Universität Freiburg durchgeführt worden. Wir danken dessen Direktor, Herrn Professor Dr. TH. SCHMIDT, herzlich für seine entgegenkommende Unterstützung mit den Hilfsmitteln des Instituts. Besonderen Dank schulden wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, mit deren Sachbeihilfen die Apparaturen aufgebaut wurden und die diese Arbeiten auch durch Personalmittel großzügig gefördert hat, sowie Herrn Professor M. DAVIES, Aberystwyth, für anregende Diskussionen.

¹⁸ T. R. WAITE, J. chem. Physics 28 (1958) 103.

Thermodynamische Ionisationskonstanten aromatischer Säuren mit dem Trimethylammonio-Substituenten*

Von

A. V. WILLI

Forschungsinstitut der Dr. A. Wander AG., Bern, Schweiz

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. April 1960)

Zusammenfassung

Die thermodynamischen Aciditätskonstanten der meta- und para- $N(CH_3)_3^+$ -substituierten Benzoesäuren, Phenole, Anilinium-Ionen und N,N -Dimethylanilinium-Ionen in Wasser sowie diejenigen der substituierten Benzoesäuren in 20%igem und in 40%igem wäßrigem Dioxan werden mit Hilfe spektrophotometrischer Messungen bestimmt. Dabei ist je nach Säuretyp eine andere Methode zur Extrapolation der pK -Werte auf die Ionenstärke $I = 0$ anzuwenden.

Bei den Benzbetainen ergibt sich aus dem Verlauf der Substituentenwirkung in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels, daß die beobachtete Aciditäts-erhöhung hauptsächlich durch den direkten elektrostatischen Feldeffekt auf das saure Proton zustandekommt. Bei den anderen Verbindungen wächst der Substituenteneinfluß der positiv geladenen Gruppe in der Reihenfolge: Phenol, Anilinium-Ion, Dimethylanilinium-Ion. Die Ursache dafür liegt in der zusätzlichen Wechselwirkung der Substituentenladung mit den negativen Partialladungen auf den para- und ortho-Stellungen des aromatischen Ringes, die in den korrespondierenden Basen durch Mesomerie erzeugt werden.

Einleitung

Nach den Messungen von ROBERTS, CLEMENT und DRYSDALE¹ wird die Aciditätskonstante der Benzoesäure in 50 Vol-% Alkohol durch den Einfluß des positiv geladenen Trimethylammonio-Substituenten⁸

* Auszugsweise vorgetragen auf der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 27. Februar 1960 in Genf.

¹ J. D. ROBERTS, R. A. CLEMENT and J. J. DRYSDALE, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 2181.

² Diese Bezeichnung für die $N(CH_3)_3^+$ -Gruppe wurde von J. F. BUNNETT und R. E. ZAHLER [Chem. Reviews **49** (1951) 291; J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 642] vorgeschlagen, um z. B. Verwechslungen zwischen $CH_3COO^- NH(CH_3)_3^+$ und $^+(CH_3)_3N-CH_2COO^-$ zu vermeiden.

von der meta-Stellung aus stärker erhöht als von der para-Stellung aus. Das ist zu erwarten, sofern die Wirkung des Substituenten im wesentlichen auf das elektrostatische Feld seiner Ionenladung zurückzuführen ist. Auch in der aliphatischen Reihe wird die Wirkung eines geladenen Substituenten mit zunehmendem Abstand von der sauren Gruppe immer kleiner³. Andererseits dirigiert die $N(CH_3)_3^+$ -Gruppe am Benzolring bei der Nitrierung die eintretende NO_2 -Gruppe in die meta-Stellung, d. h. der bereits vorhandene Substituent schwächt die Reaktionsfähigkeit an der entfernteren para-Stellung (sowie an der ortho-Stellung) viel mehr als an der meta-Stellung⁴. Die entsprechende Erscheinung ist von Y. OKAMOTO und H. C. BROWN⁵ an den Solvolysengeschwindigkeiten von substituierten Phenyltrimethylcarbinylchloriden beobachtet worden.

Das Verhalten der aromatischen Verbindungen unter dem Einfluß des genannten Substituenten ist offenbar nicht einheitlich. Zum besseren Verständnis der Ursachen dafür erscheinen weitergehende Untersuchungen angebracht. So haben wir die thermodynamischen Ionisationskonstanten der meta- und para- $N(CH_3)_3^+$ -substituierten Benzoesäuren, Phenole, Aniline und N,N -Dimethylaniline in wäßriger Lösung bestimmt, ferner auch diejenigen der beiden substituierten Benzoesäuren in 20- und in 40%igem wäßrigem Dioxan. Von diesen Verbindungen waren bisher nur bei relativ hohen Ionenstärken gemessene, auf die SÖRENSEN-Skala oder auf die HAMMETT-Skala bezogene pK -Werte bekannt^{1,6}. Der Einfluß eines Substituenten mit einer Ionenladung kann dann besser beurteilt werden, wenn die von Salzeffekten freien thermodynamischen Aciditätskonstanten zur Verfügung stehen.

Die Methoden der Bestimmung der Ionisationskonstanten

Da die sauren und die basischen Formen der betreffenden aromatischen Verbindungen sich in ihren UV-Spektren ziemlich stark voneinander unterscheiden, eignet sich die spektrophotometrische Methode gut zur Bestimmung der Neutralisationsgrade g in Lösungen

³ G. SCHWARZENBACH, Z. physik. Chem., Abt. A **176** (1936) 133.

⁴ D. VORLÄNDER und E. SIEBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **52** (1919) 283.

⁵ Y. OKAMOTO and H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 4976.

⁶ F. G. BORDWELL and P. J. BOUTAN, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 87.

bekannter H^+ -Konzentration⁷. Die Benzbetaine, substituierten Aniline und *N,N*-Dimethylaniline werden in verdünnten Lösungen starker Säuren gemessen, die substituierten Phenole in Tris-Puffern. g erhält man folgendermaßen aus den Extinktionen E , E_A und E_B der zu messenden Lösung und der gleichkonzentrierten Lösungen der reinen sauren und der reinen basischen Form:

$$g = (E - E_A)/(E_B - E_A). \quad (1)$$

Die Konzentrations-Aciditätskonstante bei einer bestimmten Ionenstärke berechnet man dann nach:

$$[H^+] \cdot g/(1 - g) = K_c. \quad (2)$$

Wenn bei den Messungen die sauren Formen (Hydrochloride) der betreffenden Verbindungen eingesetzt werden, ist jeweils zur Berechnung von $[H^+]$ in den $HClO_4$ - oder HCl -haltigen Lösungen die untenstehende Formel anzuwenden:

$$[H^+] = C_{HClO_4} \text{ (bzw. } C_{HCl}) + g \cdot C_S \quad (3)$$

(C_S =eingesetzte Gesamtkonzentration der zu messenden Verbindung).

Das besondere Verfahren der Extrapolation der bei verschiedenen Ionenstärken bestimmten K_c -Werte auf die Ionenstärke $I = 0$ hängt vom Ladungstyp der Säure ab^{8,9}. Wenn wie bei der Dissoziation der korrespondierenden Säuren der Benzbetaine aus einem einfach geladenen Kation ein anderes einfach geladenes Kation (H_3O^+) und ein im ganzen elektrisch neutrales Zwitterion entsteht, dann ist pK_c ($= -\log K_c$) linear in I auf $I = 0$ zu extrapolieren. Zerfällt dagegen ein zweifach positives Ion in zwei einfach positive Ionen wie bei den $N(CH_3)_3^+$ -substituierten Anilinium-Ionen, dann müssen von pK_c die aus dem DEBYE-HÜCKELschen Grenzesetz berechneten Korrekturen subtrahiert werden:

$$pK' = pK_c - 2A \sqrt{I} = pK_0 + b I. \quad (4)$$

⁷ Siehe hierzu: G. KORTÜM, „Kolorimetrie, Photometrie und Spektrophotometrie“, Springer, Berlin 1955.

⁸ R. G. BATES und G. SCHWARZENBACH, *Helv. chim. Acta* **37** (1954) 1069; H. S. HARNED and B. B. OWEN, „The physical chemistry of electrolytic solutions“, Reinhold Publishing Co., New York 1950.

⁹ R. A. ROBINSON in: W. J. HAMER, „The structure of electrolytic solutions“, Wiley, New York 1959, S. 253.

Die lineare Extrapolation von pK' auf $I = 0$ ergibt den thermodynamischen pK_0 -Wert.

Die Messungen an den Trimethylammonio-phenolen (BH^+) in Tris-Puffern liefern zunächst Werte für die Konstanten \overline{K}_e :

$$[B^\pm] [TH^+] / [BH^+] [T] = \overline{K}_e. \quad (5)$$

Dabei ist zu beachten, daß die Konzentrationen der Puffer-Komponenten für den Puffer-Verbrauch durch die zu messende Verbindung zu korrigieren sind:

$$[T] = C_T - g \cdot C_S \quad (6a)$$

$$[TH^\pm] = C_{THCl} + g \cdot C_S. \quad (6b)$$

Durch lineare Extrapolation von $\log \overline{K}_e$ auf $I = 0$ erhält man $\log \overline{K}_0$. Die Multiplikation von \overline{K}_0 mit der thermodynamischen Ionisationskonstante von Tris¹⁰ ergibt die zu bestimmende Aciditätskonstante des Säure-Base-Systems BH^+/B^\pm .

Über experimentelle Einzelheiten bei Messungen dieser Art haben wir früher ausführlich berichtet¹¹. Zur Messung der E_B -Werte werden in dieser Arbeit bei den Benzbetainen Phosphat-Puffer, bei den substituierten Anilinen und Dimethylanilinen Acetat-Puffer ($[Ac^-]/[HAc] = 2$) und bei den substituierten Phenolen Glycin-Puffer ($[G^-]/[GH^\pm] = 4$) angewandt. Die E_A -Werte werden bei den Benzbetainen in 0,1 N *HCl*, bei den substituierten Phenolen in 0,003 N *HCl* und bei den substituierten Anilinen und Dimethylanilinen in 1 N *HCl* gemessen. Zur Korrektur für die immer noch vorhandenen kleinen Basen-Konzentrationen werden von den gemessenen Extinktionen im Fall der Aniline 0,01 E_B und im Fall der Dimethylaniline 0,005 E_B subtrahiert.

Alle Extrapolationen von pK -Werten auf $I = 0$ werden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt.

Resultate

Tab. 1 enthält zwei Beispiele für die Ermittlung von g aus Extinktionsmessungen. In Tab. 2 wird gezeigt, daß sich K_e für p -Benzbetain in Wasser bei I -Werten unterhalb 0,003 N nicht mehr mit der Ionenstärke ändert. Das gleiche gilt auch für m -Benzbetain in Wasser und für beide Verbindungen auch in Wasser-Dioxan-Mischungen.

¹⁰ $pK_0 = 8,076$ für Tris-(hydroxymethyl)aminomethan in Wasser bei 25°. R. G. BATES and G. D. PINCHING, J. Res. nat. Bur. Standards **43** (1949) 519.

¹¹ A. V. WILLI, Helv. chim. Acta **40** (1957) 2019.

Tabelle 1. *Ermittlung des Neutralisationsgrades g*

	λ	E_A	E_B	E	g
10^{-4} M <i>p</i> -Trimethyl- ammonioanilinium-dichlorid in $9,91 \cdot 10^{-3}$ M <i>HCl</i> bei 25° . $d = 5$ cm	265 m μ	0,087	0,592	0,272	0,366
	270 m μ	0,012	0,522	0,198	0,365
	275 m μ	0,003	0,593	0,218	0,365
	280 m μ	0,002	0,672	0,244	0,361
	285 m μ	0,000	0,698	0,253	0,362
	290 m μ	0,000	0,647	0,234	0,362
	295 m μ	0,000	0,521	0,189	0,363
Mittel: $g = 0,363$					
$9,89 \cdot 10^{-5}$ M <i>m</i> -Trimethyl- ammonio-dimethylanilinium dichlorid in $5,94 \cdot 10^{-3}$ M <i>HCl</i> bei 20° . $d = 5$ cm	285 m μ	0,000	0,758	0,331	0,436
	290 m μ	0,000	0,763	0,335	0,439
	295 m μ	0,000	0,815	0,358	0,439
	300 m μ	0,000	0,850	0,372	0,438
	305 m μ	0,000	0,856	0,374	0,438
	310 m μ	0,000	0,830	0,362	0,436
	315 m μ	0,001	0,773	0,337	0,436
	320 m μ	0,002	0,685	0,297	0,435
Mittel: $g = 0,437$					

Tabelle 2. *Ionisationskonstante von *p*-Benzbetain in Wasser bei 25°*

C_{HClO_4}	I	K_c	
0,000264 N	0,0009 N	$5,70 \cdot 10^{-4}$	Mittel: $5,69 \cdot 10^{-4}$
0,000331 N	0,0009 N	$5,76 \cdot 10^{-4}$	
0,000662 N	0,0013 N	$(6,04) \cdot 10^{-4}$	
0,000993 N	0,0016 N	$5,66 \cdot 10^{-4}$	
0,001490 N	0,0021 N	$5,78 \cdot 10^{-4}$	
0,001986 N	0,0026 N	$5,65 \cdot 10^{-4}$	

Die bei kleinen Ionenstärken erhaltenen pK_c -Werte dürfen also unmittelbar als thermodynamische pK_0 -Werte verwendet werden. Selbst bei beträchtlicher Erhöhung der Ionenstärke ändern sich hier die pK_c -Werte nur sehr wenig, wie aus dem Vergleich mit den Ergebnissen potentiometrischer Bestimmungen an der Glaselektrode bei $I = 0,05$ N und $0,10$ N zu ersehen (Tab. 4).

In Abb. 1 ist die zu den Messungen an *m*-Trimethylammonio-dimethylanilin gehörende Korrelationsgerade für pK' in Abhängigkeit von I [Gl. (4)] graphisch dargestellt. Der Schnittpunkt mit der Ordinate ergibt den pK_0 -Wert. Abb. 2 dient zur Demonstration der Extrapolation von $\log \bar{K}_c$ auf $I = 0$ für *p*-Trimethylammonio-phenol in Tris-Puffern.

In Tab. 3 werden alle gemessenen thermodynamischen pK_0 -Werte zusammengefaßt und mit den Daten für die entsprechenden unsubstituierten Verbindungen verglichen. Die Genauigkeit der Resultate wird auf $\pm 0,010$ bis $\pm 0,015$ pK -Einheiten geschätzt. Mit

$$\log K_{rel} = pK_{0, unsubst} - pK_0$$

ist der Logarithmus der relativen Aciditätskonstante in bezug auf die unsubstituierte Säure bezeichnet.

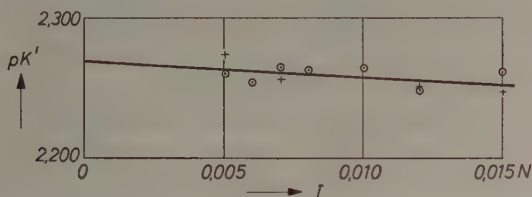


Abb. 1. *m*-Trimethylammonio-dimethylanilin in H_2O bei 20° . $pK' = pK - 2A\sqrt{I}$

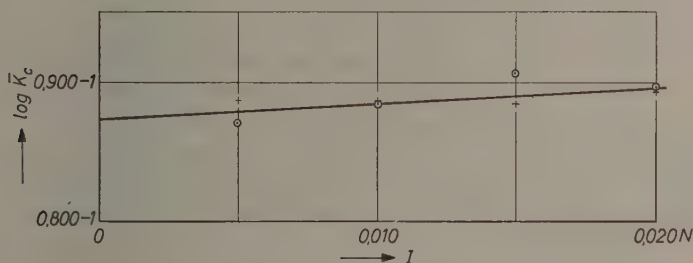


Abb. 2. *p*-Trimethylammonio-phenol in wässrigen Tris-Puffern bei 25°

Durch Division von $\log K_{rel}$ durch den HAMMETTSchen ρ -Wert¹² der betreffenden Reaktionsserie erhält man formal einen σ -Wert¹² für den $N(CH_3)_3^+$ -Substituenten. ($\rho = 1,00$ für Benzoessäuren, $2,11$ für Phenole¹³, $2,77$ für Anilinium-Ionen¹³, alle in Wasser bei 25° . $\rho = 3,54$ für N,N -Dimethylanilinium-Ionen¹¹ in Wasser bei 20° .)

Überall in den untersuchten Beispielen verursacht die $N(CH_3)_3^+$ -Gruppe eine beträchtliche Aciditätserhöhung, und zwar immer von der meta-Stellung aus eine etwas größere als von der para-Stellung

¹² L. P. HAMMETT, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 96.

¹³ H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews **53** (1953) 191.

Tabelle 3. *Thermodynamische pK_0 -Werte bei $25,0 (\pm 0,5)^\circ C$*

Säure	Substituent	pK_0	$\log K_{rel}$	σ	pK_{para} $-pK_{meta}$
<i>In Wasser:</i>					
Benzoesäure	H	4,203 ⁹			
	<i>m</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	3,217	+ 0,986	+ 0,99	0,028
	<i>p</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	3,245	+ 0,958	+ 0,96	
<i>In 20% ig. wäßrigem Dioxan:</i>					
Benzoesäure	H	4,863 ¹⁴			
	<i>m</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	3,535	+ 1,328		0,067
	<i>p</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	3,602	+ 1,261		
<i>In 40% ig. wäßrigem Dioxan:</i>					
Benzoesäure	H	5,782 ¹⁴			
	<i>m</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	3,931	+ 1,851		0,238
	<i>p</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	4,169	+ 1,613		
<i>In Wasser:</i>					
Phenol	H	9,998 ⁹			
	<i>m</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	7,982	+ 2,016	+ 0,96	0,221
	<i>p</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	8,203	+ 1,795	+ 0,85	
Anilinium-Ion	H	4,603 ⁹			
	<i>m</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	1,983	+ 2,620	+ 0,95	0,163
	<i>p</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	2,146	+ 2,457	+ 0,89	
<i>N,N</i> -Dimethyl- anilinium-Ion*	H	5,179 ¹¹			
	<i>m</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	2,269	+ 2,910	+ 0,82	0,067
	<i>p</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	2,336	+ 2,843	+ 0,80	

* Messungen bei 20,0° C.

aus. Die scheinbare Substituentenkonstante σ bleibt beim Übergang von einem Säuretyp zu einem anderen keinesfalls unverändert. Sowohl für die meta- als auch für die para-Stellung ist sie bei den *N,N*-Dimethylanilinium-Ionen wesentlich kleiner als in den anderen Reihen. Es treten hier also Abweichungen von der HAMMETT-Regel¹² auf.

Tabelle 4. *pK_c -Werte bei konstanter Ionenstärke aus potentiometrischen Titrationen 25° C*

	$I = 0,05N$	$I = 0,10N$
meta-Benzbetain	3,20	3,18
para-Benzbetain	3,24	3,23

¹⁴ H. S. DUNSMORE and J. C. SPEAKMAN, Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 236. Die auf die Molalitäts-Skala bezogenen Daten sind hier auf die Molaritäts-Skala umgerechnet.

Diskussion

Bei meta- und para-Benzbetain wächst der Substituenteneinfluß mit abnehmender DK des Lösungsmittels (D) ziemlich stark. In Abb. 3 ist $\log K_{rel}$ in Abhängigkeit vom reziproken Wert der DK graphisch dargestellt. Wie in früheren Beispielen^{11,15} liegen auch hier die zusammengehörenden Punkte nicht genau auf einer Geraden. Die Abweichungen von der Linearität sind jedoch noch verhältnismäßig klein. Die Verlängerungen der Verbindungslinien der Punkte für Wasser und 20%igem Dioxan schneiden die Ordinate in der Nähe des Nullpunktes etwas auf der negativen Seite. Der experimentell nicht realisierbare Wert für $\log K_{rel}$ bei $1/D = 0$ entspricht annähernd den bei Abwesenheit des direkten Feldeffektes noch vorhandenen inneren Substituentenwirkungen durch das Elektronensystem der Molekel hindurch (induktive und mesomere Effekte), die wenigstens in erster Näherung von der DK des Lösungsmittels unabhängig sind¹¹. Diese Resultate zeigen, daß bei $1/D = 0$ (Feldeffekt ~ 0) $\log K_{rel}$ praktisch verschwindet, so daß nichts mehr für innere Substituentenwirkungen übrig bleibt, die hier ja auf Grund der Theorie aciditätserhöhend sein sollten. Die bei meta- und para-Benzbetain in den verschiedenen Lösungsmitteln beobachteten Substituenteneinflüsse dürfen also fast ausschließlich dem Feldeffekt zugeschrieben werden.

Bei Anwendung des einfachen elektrostatischen Modells ergibt sich aus Gl. (7) für die effektive DK in Wasser (die makroskopische DK des Lösungsmittels ist auf molekulare Dimensionen nicht mehr anwendbar) bei *m*-Benzbetain $D_e = 36,5$ und bei *p*-Benzbetain $D_e = 34,5$.

$$2,302 RT \log K_{rel} = N_L e^2 / r D_e. \quad (7)$$

(Die eingesetzten r -Werte von 6,77 Å und 7,37 Å entsprechen der Lage der COOH-Gruppe in der Ebene des Benzolringes in der Konstellation mit dem größten Abstand r des sauren Protons von der Substituentenladung.)

Eine bessere Proportionalität zu $1/r$ zeigen die Steigungen der Geraden $\Delta \log K_{rel} / \Delta (1/D)$ in Abb. 3. Unter der Annahme, daß im Lösungsmittel-Bereich zwischen reinem Wasser und 20%igem Dioxan das Verhältnis

$$D/D_e = \alpha \quad (8)$$

¹⁵ A. V. WILLI, Helv. chim. Acta **40** (1957) 2032; Chimia [Schweiz] **13** (1959) 257, 285. Dort weitere Referenzen.

konstant bleibt, erhält man aus den experimentellen Daten mit Hilfe von Gl. (9) bei *m*-Benzbetain $\alpha = 2,55$ und bei *p*-Benzbetain $\alpha = 2,46$.

$$\frac{\Delta \log K_{rel}}{\Delta (1/D)} = \frac{N_L \cdot e^2 \cdot \alpha}{2,203 RT \cdot r} \quad (9)$$

Die effektive *DK* in Wasser beträgt danach $D_e = 30,8$ bzw. $31,9$.

Der Verlauf der von SCHWARZENBACH³ angegebenen empirischen Kurve für die Substituentenwirkung in Abhängigkeit von *r* bei

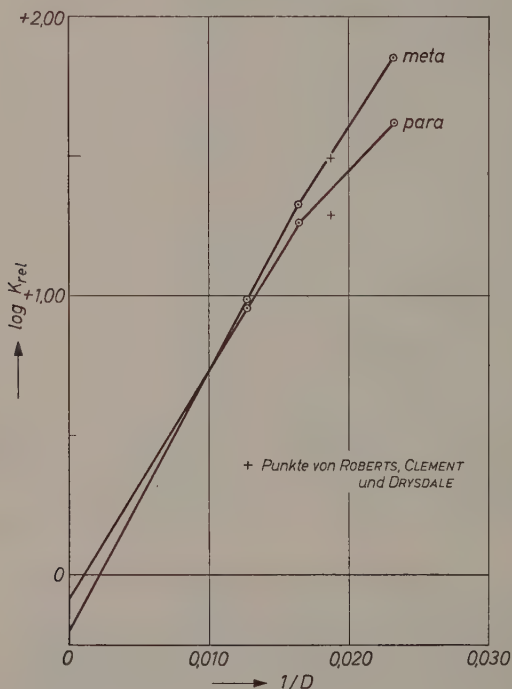


Abb. 3. Wirkung des $N(CH_3)_3^+$ -Substituenten auf die Benzoesäure-Acidität in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25° . + Punkte von ROBERTS, CLEMENT und DRYSDALE

bifunktionellen aliphatischen Säuren entspricht bei $r = 7 \text{ \AA}$ einem D_e von ca. 35. Auch die verfeinerten elektrostatischen Berechnungen von KIRKWOOD und WESTHEIMER¹⁶ führen zu einem Resultat für D_e

¹⁶ J. G. KIRKWOOD and F. H. WESTHEIMER, J. chem. Physics **6** (1938) 506, 513.

in der gleichen Größenordnung. (Durch kleine Änderungen einiger in die Rechnung eingehender Parameter könnte auch für die Benzbetaine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten erreicht werden¹⁷.)

Die D_e -Werte, die sich aus experimentellen Daten für $\log K_{rel}$ von halogensubstituierten Benzoessäuren bei Anwendung der elektrostatischen Formel für Ion—Dipol-Wechselwirkung ergeben, liegen dagegen zwischen 4 und 8. Sie sind offenbar deshalb viel zu klein, weil in diesen Fällen die eingesetzten $\log K_{rel}$ -Werte zu groß sind, da sie nicht nur den Feldeffekt allein enthalten, sondern auch noch relativ große induktive und mesomere Effekte.

Bei diesen Betrachtungen ist bisher nicht berücksichtigt worden, daß die ziemlich große Trimethylammonio-Gruppe außerdem noch Lösungsmittel-Molekeln aus der Nachbarschaft des substituierten Benzoat-Ions verdrängt und so die Solvation der Carboxylat-Gruppe etwas erschwert. Dieser aciditäts-schwächende Einfluß kann nach BRIEGLEB¹⁸ nur von der meta- (und ortho-) Stellung aus bedeutend sein. In Abb. 3 mag er zum Teil die Ursache für den Schnitt der Geraden für *m*-Benzbetain mit der negativen Koordinatenachse bilden. Andererseits sei darauf hingewiesen, daß die *t*-Butyl-Gruppe in meta-Stellung die Acidität der Benzoessäure nur um 0,07 bis 0,10 *pK*-Einheiten¹⁹ schwächt, wobei nur ein Teil dieses Betrages auf die Solvatations-Hinderung zurückgeführt werden muß.

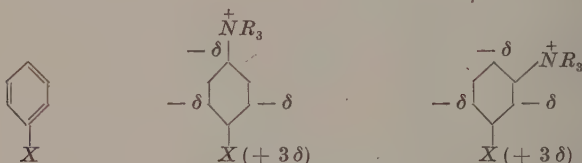
Die Wirkung des $N(CH_3)_3^+$ -Substituenten auf die Phenol-Acidität ist etwa doppelt so groß wie die Wirkung auf die Benzoessäure-Acidität in Wasser. Sie wächst noch mehr beim Übergang von den Phenolen zu den Anilinium- und *N,N*-Dimethylanilinium-Ionen. Die Differenz zwischen den Substituenteneinflüssen von meta aus und von para aus sinkt dagegen in der gleichen Reihenfolge (siehe Tab. 3). Auf Grund des Feldeffektes wäre eine annähernde Konstanz von $\log K_{rel}$, sowohl von meta als auch von para aus, zu erwarten, da sich in den beiden Reihen die *r*-Werte nur sehr wenig ändern. So muß aus den vorliegenden Resultaten der Schluß gezogen werden, daß bei den Phenolen, Anilinium-Ionen und Dimethylanilinium-Ionen nicht nur der Feldeffekt allein wirksam ist. In den korrespondierenden Basen befinden sich

¹⁷ Siehe hierzu: G. BRIEGLEB in: „Aktuelle Probleme der physikalischen Chemie“, Erfurt 1952, S. 77; W. F. K. WYNNE-JONES und G. S. RUSHBROOKE, Trans. Faraday Soc. 40 (1944) 99.

¹⁸ G. BRIEGLEB, op. cit. S. 79f.

¹⁹ J. B. SHOESMITH and A. MACKIE, J. chem. Soc. [London] 1936, 300; A. V. WILLI, unveröffentlicht.

infolge der Mesomerie negative Partialladungen an den ortho- und para-Stellungen in bezug auf die basische Gruppe²⁰. Die Wechselwirkung dieser Partialladungen mit der positiven Ladung des Substituenten führt zu einer weiteren Stabilisierung der basischen Form und damit zu einer zusätzlichen Aciditätserhöhung der Säure. Dieser sekundäre Effekt wirkt im Gegensatz zum Feldeffekt von der para-Stellung aus stärker als von der meta-Stellung aus, da sich im erstgenannten Fall die entgegengesetzten Ladungen auf benachbarten Atomen befinden. Mit wachsender Bedeutung des sekundären Effektes relativ zum direkten Feldeffekt muß daher die Differenz $pK_{para} - pK_{meta}$ kleiner werden.



Diese Deutung entspricht vollkommen der von ROBERTS, CLEMENT und DRYSDALE¹ gegebenen Erklärung für die meta-dirigierende Wirkung der Trimethylammonio-Gruppe: Die zuerst entstehende Zwischenstufe der aromatischen Substitution²¹ trägt positive Partialladungen auf den ortho- und para-Stellungen relativ zum Reaktionszentrum. Die elektrostatische Abstoßung zwischen diesen und dem $N(CH_3)_3^+$ -Substituenten erhöht die Gesamtenergie der Zwischenstufe und damit auch die zur Bildung des vorgelagerten Übergangszustandes zuzuführende Energie, und zwar von para aus mehr als von meta aus. Da sich eine ganze Ionenladung auf die para- und die beiden ortho-Positionen verteilt, ist bei der aromatischen Substitution dieser Effekt viel bedeutender als der direkte Feldeffekt und bestimmt somit die Rangordnung $para > meta$ in der Gesamtwirkung des Substituenten.

²⁰ L. PAULING, „The nature of the chemical bond“, Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1945.

²¹ J. HINE (übersetzt von E. BENZING und V. VOSSIUS), „Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie“, Thieme, Stuttgart 1960, S. 323 und 340; C. K. INGOLD, „Structure and mechanism in organic chemistry“, Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1953, S. 281.

Anhang: Herstellung der Verbindungen

m-Benzbetain-hydrochlorid-monohydrat: Das entsprechende Hydrojodid²² wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert (Smp. 181 bis 182° korr.) und in wäßriger Lösung durch frisch gefälltes Ag_2O in das Betain überführt. Das Hydrochlorid erhielt man durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Betains mit etwas konz. Salzsäure. Trocknung im Vakuum über $CaCl_2$.

$C_{10}H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot H_2O$ (233,7)* Ber. *C* 51,39 *H* 6,90 *N* 5,99

Cl 15,17 Gef. *C* 51,29 *H* 6,89 *N* 6,21 *Cl* 15,05 titr. Äequiv. 233.

p-Benzbetain-hydrochlorid: Das gereinigte Hydrojodid²³ (Smp. 233 bis 234° korr. Z.) wurde ebenso wie oben beschrieben in das Hydrochlorid überführt. Trocknung über P_2O_5 .

$C_{10}H_{14}O_2NCl$ (215,7) Ber. *C* 55,68, *H* 6,54, *N* 6,49, *Cl* 16,44

Gef. *C* 55,79, *H* 6,58, *N* 6,59, *Cl* 16,43 titr. Äequiv. 215.

m-Hydroxyphenyltrimethylammoniumchlorid: 10,3 g *m*-Dimethylaminophenol (Fluka, frisch im Vakuum dest.) wurden in 50 ml Methanol mit 13,5 g Methyljodid 20 Stunden am Rückfluß zum schwachen Sieden erwärmt. Nach Abkühlung wurde das quat. Jodid durch Zugabe von viel Äther gefällt. Ausbeute 19,7 g. Die Lösung des Jodids in 200 ml Wasser schüttelte man 10 Minuten mit frisch gefälltem Ag_2O (aus 17 g $AgNO_3$), filtrierte und säuerte das Filtrat mit Salzsäure an. Nach Eindampfen im Vakuum bis zur Trockene wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Trocknung über $CaCl_2$.

$C_9H_{14}ONCl$ (187,7) Ber. *C* 57,60, *H* 7,52, *N* 7,46, *Cl* 18,89

Gef. *C* 57,63, *H* 7,32, *N* 7,63, *Cl* 18,77.

p-Hydroxyphenyltrimethylammoniumchlorid wurde nach der gleichen Methode wie die meta-Verbindung aus *p*-Dimethylaminophenol hergestellt. Dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol.

Gef. *C* 57,78, *H* 7,42, *N* 7,32, *Cl* 18,82.

m-Trimethylammonio-anilinium-dichlorid. 7 g *m*-Nitro-*N,N*-dimethylanilin (EASTMAN) wurden in 60 ml Methanol mit 7,3 g Methyljodid 30 Stunden am Rückfluß erwärmt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden mit Aceton und mit Äther gewaschen. Die erhaltenen 8,1 g *m*-Nitrophenyltrimethylammoniumjodid wurden nach der Vorschrift von KHARASCH und CHALKLEY²⁴ mit *Sn* reduziert und anschließend in das Chlorid überführt. Dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol und Trocknung über $CaCl_2$.

$C_8H_6N_2Cl_2$ (223,2) Ber. *C* 48,44, *H* 7,23, *N* 12,55, *Cl* 31,78

Gef. *C* 48,13, *H* 7,10, *N* 12,51, *Cl* 31,97 titr. Äquiv. 223.

* Wir danken dem mikroanalytischen Labor der Dr. A. Wander AG (Leiter: Dr. H. LEHNER) für die Ausführung der Elementaranalysen.

²² A. C. CUMMING, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 78 (1906) 108.

²³ A. MICHAEL and J. F. WING, Amer. chem. J. 7 (1885) 195.

²⁴ M. S. KHARASCH and L. CHALKLEY, J. Amer. chem. Soc. 46 (1924) 1220.

p-Trimethylammonio-anilinium-dichlorid wurde durch Quaternisierung von Benzyliden-*p*-aminodimethylanilin und anschließender Spaltung der Schiff-Base erhalten²⁵. Überführung des Jodides in das Chlorid mit Hilfe von $PbCl_2$. (Nachher das gelöste $PbCl_2$ mit H_2S fällen!) Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol-Äther und Trocknung über $CaCl_2$.

Gef. C 48,19 H 7,46 N 12,29 Cl 31,39 titr. Äquiv. 223.

m-Trimethylammonio-dimethylanilinium-dichlorid: Das aus Tetramethyl-*m*-phenylendiamin und Methyljodid erhaltene entsprechende Jodid²⁶ wurde mit Hilfe von Ag_2O in die freie Base und dann durch Salzsäure in das Chlorid überführt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Isopropanol wurde über $CaCl_2$ im Vakuum-Exsikator und schließlich 2 Stunden im Hochvakuum bei 50° getrocknet. Die Analysenresultate entsprachen dem Monohydrat. (Eine weitere Trocknung war erfolglos, bei längerem Erhitzen im Hochvakuum auf 50° oder auf 100° trat schließlich teilweise Zersetzung der Verbindung ein.)

$C_{11}H_{20}N_2Cl_2 \cdot H_2O$ (269,2) Ber. C 49,07 H 8,24 N 10,40 Cl 26,34.

Gef. C 48,67 H 8,06 N 10,15 Cl 26,14 titr. Äquiv. 271.

Die für die Messungen verwendete Probe war nur im Exsikkator getrocknet. Die bei verschiedenen Wellenlängen erhaltenen g -Werte stimmten stets gut untereinander überein (siehe Tab.1), und zwar bei jeder untersuchten H^+ -Konzentration im Bereich von $g = 0,2 - 0,5$. So durfte der Schluß gezogen werden, daß die Probe frei von niedrigeren Methylierungsprodukten und auch frei von anderen Verunreinigungen war, deren Spektren bei einem anderen pK -Wert und mit etwas verschobenen Banden umschlagen. Die Frage, ob die gemessenen g -Werte sich wirklich auf die reine Verbindung beziehen, war damit also positiv beantwortet. Das gleiche galt übrigens auch für die verwendeten Muster aller anderen Verbindungen.

p-Trimethylammonio-dimethylanilinium-dichlorid wurde durch Methylierung von Tetramethyl-*p*-phenylendiamin²⁷ und anschließender Überführung des Jodides in das Chlorid durch $PbCl_2$ hergestellt. Das Dichlorid wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert und über $CaCl_2$ getrocknet. Die Probe enthielt noch einen Rest Wasser.

$C_{11}H_{20}N_2Cl_2$ (251,2) Ber. C 52,59 H 8,02 N 11,15 Cl 28,23.

Gef. C 51,76 H 7,83 N 10,95 Cl 27,72 titr. Äquiv. 256,5.

Der Autor dankt Herrn GUSTAV ANDRES für seine sorgfältige und genaue experimentelle Mitarbeit bei der Durchführung der Messungen.

²⁵ J. PINNOW und E. KOCH, Friedl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 4 (1899) 70.

²⁶ C. WURSTER und H. F. MORLEY, Ber. dtsch. chem. Ges. 12 (1879) 1814.

²⁷ C. WURSTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 12 (1879) 522.

Die Wechselwirkung zwischen aromatischen Polynitroverbindungen und aliphatischen Aminen, I*

s-Trinitrobenzol und Piperidin in Acetonitril

Von

G. BRIEGLEB, W. LIPTAY und M. CANTNER

Institut für physikalische Chemie der Universität Würzburg

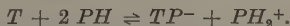
Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. April 1960)

Zusammenfassung

Es werden die bei einer Wechselwirkung primärer oder sekundärer aliphatischer Amine mit aromatischen Polynitroverbindungen sich abspielenden Reaktionsvorgänge am Beispiel Piperidin und 1,3,5-Trinitrobenzol in Acetonitril (Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{DK} = 38$) als ionisierendes Lösungsmittel näher untersucht. Optische Absorptions- und elektrische Leitfähigkeitsmessungen ergeben eine momentane Einstellung von gekoppelten chemischen Gleichgewichten.

Primär bildet s-Trinitrobenzol (T) mit Piperidin (PH) im wesentlichen (a) einen Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplex ($T \cdots PH$) und (b) ein Anion, welches aus einem Trinitrobenzol- und einem Piperidinmolekül unter Abspaltung eines Protons entsteht; das Proton reagiert mit einem weiteren Piperidin zu einem Piperidiniumion:



* „Untersuchungen über Elektronenüberführungs-Spektren und die zwischenmolekulare Bindung durch intermolekulare Mesomerie“, 19. Mitteilung, G. BRIEGLEB und J. CZEKALLA, Angew. Chem. **72** (1960) 401—413.

18. Mitteilung: G. BRIEGLEB und H. DELLE, „Infrarot-spektroskopische Untersuchungen an Komplexisomeren“, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 347—355.

Das Anion bewirkt die für *T*, Aminlösungen charakteristische optische Absorption im sichtbaren Bereich. Weitere Untersuchungen, insbesondere *H*, *D*-Austauschversuche und IR-Absorptionsmessungen, ermöglichen eine Strukturbestimmung des Anions. Das Proton wird vom *N*-Atom eines Piperidinmoleküls abgespalten; zwischen diesem *N*-Atom und einem der 2, 4, 6-*C*-Atome des *s*-Trinitrobenzols bildet sich eine kovalente Bindung aus. Die Struktur des *TP*⁻-Ions entspricht der Formel VI, S. 57.

Die Konstanten aller Gleichgewichte und die korrespondierenden thermodynamischen Reaktionseffekte ΔH , ΔG und ΔS werden bestimmt.

I. Einleitung

Über die Wechselwirkung aliphatischer Amine mit aromatischen Polynitroverbindungen wurden schon verschiedentlich Untersuchungen angestellt.

1882 beobachtete HEPP¹ bei Zugabe einer Spur Ammoniak zu einer wäßrigen Lösung von *s*-Trinitrobenzol (*T*), genau wie es bei *KOH* oder *KCN* der Fall ist, die Bildung einer blutroten Farbe; V. MEYER² konnte zeigen, daß damit keine Abspaltung von *HNO*₂ verbunden ist. Bei der Untersuchung der Reaktionen von *T* mit Aminen erhielt VAN ROMBURGH³, neben Additionsverbindungen aromatischer Amine, eine nichtanalysenreine Verbindung aus Piperidin (*PH*) und *T*, was von SEIKEL⁴ bestätigt wurde. KORCZYNSKI⁵ behandelte *T* bei -10° mit Ammoniak; unter Aufnahme von 2 *NH*₃ bildete sich eine rotbraune Kristallmasse, die an der Luft wieder Ammoniak abgab. K. A. HOFMANN und KIRMREUTHER⁶ erhielten aus Hydrazin und *T* in alkoholischer Lösung eine Additionsverbindung mit dem Molverhältnis 2 : 1, die in Äther und Benzol praktisch unlöslich ist. Dagegen gibt Phenylhydrazin, ebenso wie aromatische Amine im allgemeinen⁷, mit *T* eine Additionsverbindung 1 : 1, die in Benzol usw. löslich ist. Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Lösungen in flüssigem Ammoniak beobachteten E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS⁸ eine überraschend große Leitfähigkeit von *T* und *m*-Dinitrobenzol, die mit der Leitfähigkeit von Ammoniumsalzen vergleichbar ist.

¹ P. HEPP, Liebigs Ann. Chem. **215** (1882) 345.

² V. MEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **29** (1896) 848.

³ P. VAN ROMBURGH, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **14** (1895) 65.

⁴ M. K. SEIKEL, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 750.

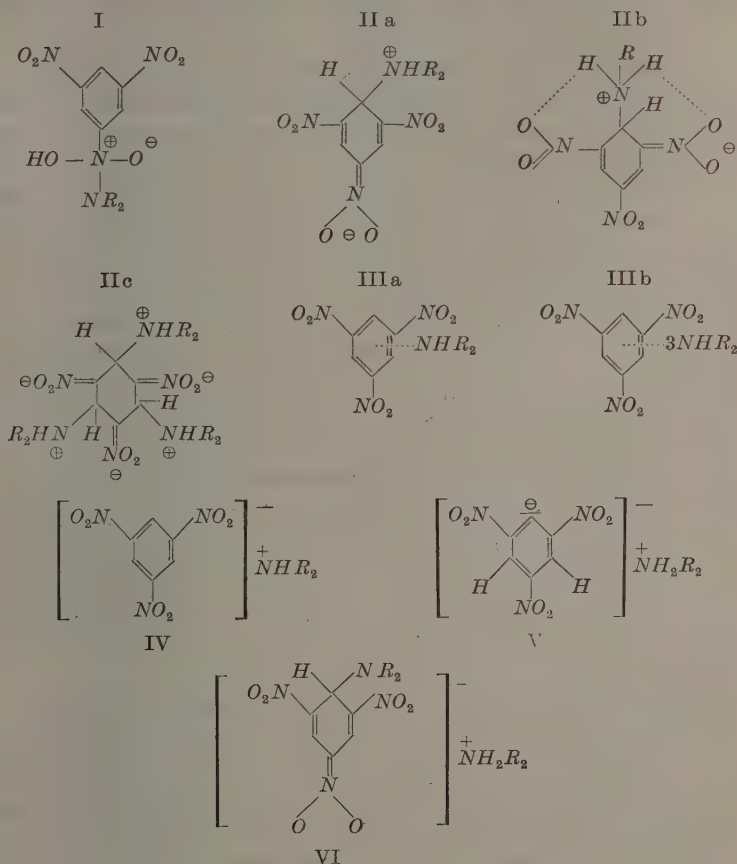
⁵ A. KORCZYNSKI, Anz. Akad. Wiss. Krakau **1908**, 633; **1909**, 610.

⁶ K. A. HOFMANN und H. KIRMREUTHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **43** (1910) 1764.

⁷ A. BIER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75** (1956) 866.

⁸ E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS, Amer. Chem. J. **23** (1900) 277; E. C. FRANKLIN, Z. physik. Chem. **69** (1909) 272; C. A. KRAUS und W. C. BREY, J. Amer. chem. Soc. **35** (1913) 1343.

Die bisherigen Ergebnisse der Arbeiten auch aus jüngster Zeit lassen eine Reihe von Deutungsmöglichkeiten über die Struktur der Reaktionsprodukte einer Wechselwirkung von *T* mit Aminen zu, die unter (I) bis (VI) formuliert sind*:



(I). Ausbildung einer kovalenten *N*–*N*-Bindung zwischen dem Amin und einer Nitrogruppe. Dieses wurde von BREWIN und TURNER⁹ und von BENNETT und WILLIS¹⁰ in Analogie zu älteren Vorstellungen

* Es wurde jeweils nur eine der mesomeren Grenzformen dargestellt.

⁹ A. BREWIN and E. E. TURNER, J. chem. Soc. [London] 1928, 332, 334.

¹⁰ G. M. BENNETT and G. H. WILLIS, J. chem. Soc. [London] 1929, 256.

über Additionsprodukte aus aromatischen Nitroverbindungen und Alkoholaten nach HANTZSCH¹¹ angenommen.

(II). Ausbildung einer kovalenten *N*-*C*-Bindung zwischen dem *N*-Atom des Amins und einem der 2, 4, 6-*C*-Atome des *T*. Diese Bindung wird durch das einsame Elektronenpaar des Amins bewirkt, das an den Stellen verringerter Elektronendichte in 2-, 4- oder 6-Stellung des *T* angreift. Eine solche Struktur (IIa) wurde von BRIEGLEB und ANGERER¹² in Analogie zu den Additionsprodukten von Alkoholaten an Pikrinsäureestern oder Trinitrobenzol¹³ vermutet. LEWIS und SEABORG¹⁴, die zusätzlich auch die Strukturen (I) und (V) diskutieren, halten die Ausbildung einer Chelatbindung zwischen *N*-*H* und den *o*-ständigen Nitrogruppen für wahrscheinlich (IIb). Nach FOSTER, HAMMICK und WARDLEY¹⁵ bildet Dimethylamin und *T* in Dioxan einen 4 : 1-Komplex. Nach LABES und ROSS¹⁶ ist diese Deutung unwahrscheinlich. Auf Grund mehrerer willkürlicher Voraussetzungen werden die Meßdaten¹⁵ durch Annahme einer gleichzeitigen Ausbildung von 1 : 1-, 2 : 1- und 3 : 1-Komplexen mit einer Struktur analog (IIb) gedeutet. In einer neueren Arbeit nimmt FOSTER¹⁷ in Lösungen von aliphatischen Aminen und *T* in *CHCl*₃ und Dioxan eine sekundäre Bildung eines 3 : 1-Komplexes des Typs (IIc) an*.

(III). Ausbildung eines Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexes (EDA-Komplex = charge transfer complex). Die Bindung zwischen *T* und dem *aliphatischen* Amin wird nach Art der Molekülverbindungen des *T* mit aromatischen Kohlenwasserstoffen¹⁸ oder mit *aromatischen* Aminen⁷ durch Dipol-, Polarisations- und Dispersionskräfte und durch

* Siehe dazu die Bemerkungen S. 80.

¹¹ A. HANTSCH und H. KISSEL, Ber. dtsh. Chem. Ges. **32** (1899) 3137.

¹² G. BRIEGLEB und G. ANGERER, Naturwissenschaften **40** (1953) 107.

¹³ J. MEISENHEIMER, Liebigs Ann. Chem. **323** (1902) 205; C. L. JACKSON and R. B. EARLE, Amer. Chem. J. **29** (1903) 89; R. FOSTER and D. LL. HAMMICK, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2153; H. BROCKMANN und E. MEYER, Chem. Ber. **87** (1954) 81; R. FOSTER, Nature [London] **176** (1955) 746; J. B. AINSCOUGH and E. F. CALDIN, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2528, 2540.

¹⁴ G. N. LEWIS and G. T. SEABORG, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 2122.

¹⁵ R. FOSTER, D. LL. HAMMICK and A. A. WARDLEY, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3817.

¹⁶ M. M. LABES and S. D. ROSS, J. Org. Chemistry **21** (1956) 1049.

¹⁷ R. FOSTER, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3508.

¹⁸ R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 600; **74** (1952) 811; J. phys. Chem. **56** (1952) 801. Zusammenfassendes: L. J. ANDREWS, Chem. Revs. **54** (1954) 713; G. BRIEGLEB und J. CZEKALLA, Angew. Chem. **72** (1960) 401.

eine intermolekulare Mesomerie bewirkt. Nach FOSTER¹⁷ sollen die in Lösungen von aliphatischen Aminen und *T* in $CHCl_3$ und Dioxan primär, d.h. praktisch momentan auftretenden 3:1-Komplexe nach (IIIb) zu formulieren sein*. MILLER und WYNNE-JONES¹⁹ finden in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante (DK) einen 1:1-Komplex, der ein EDA-Komplex (IIIa) sein soll.

(IV). Direkte Elektronenübertragung von einem Amin zum *T* unter Bildung eines Anions des Typs (IV) und eines Kations R_2HN^+ . Diesen Mechanismus nehmen GARNER und Mitarbeiter²⁰ bei der Wechselwirkung von NH_3 und *m*-Dinitrobenzol in flüssigem Ammoniak unter Bildung von zweifach negativ geladenen Anionen an. Nach WALDEN²¹ reagiert *T* in Hydrazin zu T^- , T^{2-} und T^{3-} . Bei der Wechselwirkung von verschiedenen Aminen mit *T* in Äthanol sollen sich nach MILLER und WYNNE-JONES¹⁹ primär die Anionen T^- bilden. Bei einer Sekundärreaktion könnte dagegen eine Protonenübertragung beteiligt sein; über die Struktur dieses Produktes werden keine Aussagen gemacht.

(V). Übertragung eines Protons vom *T* zu einem Aminmolekül unter Bildung des Anions (V) und eines Ammoniumions $R_2H_2N^+$. Dieser Mechanismus wird von RADULESCU und Mitarbeitern²² angenommen, ist jedoch nach KETELAAR, BIER und VLAAR²³ unwahrscheinlich, da in Lösungen von *T* in schwerem Wasser, selbst bei Gegenwart von Hydroxylionen, kein *H, D*-Austausch stattfindet.

(VI). Abspaltung eines Protons vom *N*-Atom eines primären oder sekundären Amins und Übertragung des Protons auf ein weiteres Aminmolekül; Ausbildung einer *C-N*-Bindung zwischen dem negativen Aminrest und einem der NO_2 -freien *C*-Atome des *T* unter Bildung des

* Siehe dazu die Bemerkungen S. 80.

¹⁹ R. E. MILLER and W. F. K. WYNNE-JONES, J. chem. Soc. [London] 1959, 2375.

²⁰ M. J. FIELD, W. E. GARNER and C. C. SMITH, J. chem. Soc. [London] 127 (1925) 1227; W. E. GARNER und H. F. GILLBE, J. chem. Soc. [London] 1928 2889.

²¹ P. WALDEN, Z. physik. Chem. Abt. A 168 (1934) 419.

²² D. RADULESCU und V. ALEXA, Z. physik. Chem. Abt. B 8 (1930) 395; D. RADULESCU und O. JULA, Z. physik. Chem. Abt. B 26 (1934) 395; D. RADULESCU und S. POPA, Bul. Soc. Chim. România 17 (1935) 85; D. RADULESCU, Bul. Soc. Stiinte Cluj, România 9 (1939) 215; C. A. 33 (1939) 9298⁴.

²³ J. A. A. KETELAAR, A. BIER and H. T. VLAAR, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73 (1954) 37.

Anions (VI). Dieser Mechanismus wurde von FARR, BARD und WHEELAND²⁴ für die Reaktion von *m*-Dinitrobenzol und *T* in flüssigem Ammoniak als möglich erachtet. Eine ähnliche Formulierung wurde von BRADY und CROPPER²⁵ gewählt.

Eine Deutung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen von Aminen und *T* oder *m*-Dinitrobenzol in ionisierenden Lösungsmitteln^{8, 19, 20, 21, 22, 24} ist natürlich nur mittels der Formulierungen (IV), (V) oder (VI) möglich.

II. Zur Problemstellung eigener Untersuchungen

Eine Lösung von *PH* und *T* in Acetonitril als ionisierendes Lösungsmittel höherer DK zeigt zwei optische Absorptionsmaxima bei 22,5 und $19,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 3) und eine ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit. Diese Effekte sind konzentrations- und temperaturabhängig; in einer bei Raumtemperatur praktisch momentanen Reaktion stellt sich ein reversibles Gleichgewicht ein.

Eine Beobachtung der Lösungen über mehrere Stunden ergab eine zeitliche Veränderung der optischen Absorption und der elektrischen Leitfähigkeit. Dieses wird durch mehrere, in der Mischung gleichzeitig ablaufende, langsamere Reaktionen, die zu verschiedenen Produkten führen, verursacht. Durch chromatographische Analyse an Aluminiumoxyd nach acht Wochen Reaktionszeit konnten mindestens vier verschiedenartige Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Die vorliegende Arbeit dient der Aufklärung des sich in Acetonitril momentan einstellenden chemischen Gleichgewichtes; die in langsamer Reaktion entstehenden Sekundärprodukte wurden nicht untersucht. Die Aufklärung der primär sich einstellenden Gleichgewichte wurde im wesentlichen durch Messung der optischen Absorption und der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen von *PH* und *T* in Acetonitril erreicht. Es wurden über 200 Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-1} mol/l gemessen und ausgewertet.

Alle Untersuchungen wurden mit frisch angesetzten Lösungen durchgeführt und nur solche Messungen quantitativ ausgewertet, bei denen die optische Absorption noch keine Bildung eines Sekundärprodukts ergab. Als Lösungsmittel verwendeten wir fast ausschließlich

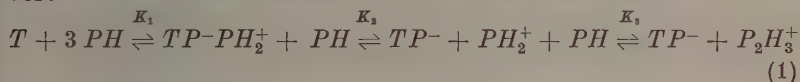
²⁴ J. D. FARR, C. C. BARD and G. W. WHEELAND, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 2013.

²⁵ O. L. BRADY and F. R. CROPPER, J. chem. Soc. [London] **1950**, 507.

Acetonitril (DK = 38), nur in einigen Fällen wurde, um besondere Effekte, die durch das schwach azide *H*-Atom dieses Moleküls verursacht werden können, zu vermeiden, mit Benzonitril (DK = 25), in dem qualitativ die gleichen Reaktionen stattfinden, gearbeitet. Alle Messungen, mit Ausnahme derjenigen zur Bestimmung der thermodynamischen Reaktionseffekte, wurden bei $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ durchgeführt.

III. Die experimentell ermittelten Gleichgewichte in Lösungen von Piperidin und *s*-Trinitrobenzol in Acetonitril

Die Ergebnisse der Untersuchung der Elektrolyse und der Überführung der Ionen im elektrischen Feld lassen sich unter der Annahme der Bildung eines Piperidiniumions und eines Anions, das aus *PH* und *T* unter Abspaltung eines Protons entsteht, deuten. Die quantitative Auswertung von optischen Absorptionsmessungen und Leitfähigkeitsmessungen ergibt zusätzlich die teilweise Assoziation eines Piperidiniumions mit einem Molekül Piperidin, wahrscheinlich unter Ausbildung einer *H*-Brückenbindung (dem entsprechen die ΔH -Werte, Tab. 7) und eine teilweise Assoziation des Anions mit einem Piperidiniumion zu einem Ionenpaar. Demnach liegen in einer Lösung von *PH* und *T* in Acetonitril drei gekoppelte chemische Gleichgewichte vor:



mit den Gleichgewichtskonstanten

$$K_1 = \frac{c_3}{c_1 c_2^2}, \quad K_2 = \frac{c_4 c_5 f^2}{c_3}, \quad K_3 = \frac{c_6}{c_2 c_5}, \quad K_1' = K_1 K_2, \quad K_2' = K_1 K_2 K_3. \quad (2)$$

Durch die Indizes *i* werden die Gleichgewichtskonzentrationen *c_i* (in mol/l) der folgenden Substanzen gekennzeichnet:

1 = *s*-Trinitrobenzol (*T*), 2 = Piperidin (*PH*), 3 = Ionenpaar (*TP*-*PH₂⁺*), 4 = Anion *TP*⁻ gebildet aus *PH* und *T* unter Abspaltung eines Protons, 5 = Piperidiniumion (*PH₂⁺*), 6 = Assoziat aus *PH₂⁺* und *PH* (*P₂H₃⁺*).

f sind die DEBYE-HÜCKELSchen Aktivitätskoeffizienten für Ionen; die Aktivität der *neutralen* Partikel wird, da in nicht zu konzentrierten Lösungen gearbeitet wurde, der Konzentration gleichgesetzt. Für die Einwaagekonzentrationen *c₀₁* und *c₀₂* gelten die Relationen

$$c_{01} = c_1 + c_3 + c_4, \quad c_{02} = c_2 + 2c_3 + c_4 + c_5 + 2c_6. \quad (3)$$

Zur Erhaltung der Elektroneutralität muß sein

$$c_4 = c_5 + c_6. \quad (4)$$

Die optische Dichte D einer Lösung ist für $\nu < 24 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ außerhalb des Bereichs der Absorption der Komponenten TP , PH , PH_2^+ , $P_2H_3^+$ und des Lösungsmittels:

$$D = \frac{1}{s} \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_3 c_3 + \varepsilon_4 c_4. \quad (5)$$

Dabei ist I_0/I das Verhältnis der Lichtintensitäten, s die Schichtdicke und ε_3 bzw. ε_4 der molare dekadische Extinktionskoeffizient von $TP-PH_2^+$ bzw. TP^- . Das Verhältnis der optischen Dichten einer Lösung bei 2 beliebigen Frequenzen ν_i und ν_l

$$\frac{\nu_l D}{\nu_i D} = \frac{\nu_i \varepsilon_3 c_3 + \nu_i \varepsilon_4 c_4}{\nu_l \varepsilon_3 c_3 + \nu_l \varepsilon_4 c_4} = \zeta_{il} \quad (6)$$

ist für alle Lösungen innerhalb der Meßgenauigkeit konstant, also unabhängig von der Konzentration. Demnach muß mindestens eine der drei folgenden Relationen erfüllt sein:

$$(a) \nu_i \varepsilon_3 = k \nu_l \varepsilon_4, (b) c_3 = 0, (c) \nu_i \varepsilon_3 = 0. \quad (7)$$

Auf Grund der Ergebnisse von Leitfähigkeits- und optischen Messungen sind (b) und (c) sicher nicht erfüllt. Da k unabhängig von der Frequenz ist, muß angenommen werden, daß $k = 1$ ist, also

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_4. \quad (8)$$

Es ist also die optische Absorption des freien Ions (TP^-) gleich der des Ionenpaares ($TP-PH_2^+$); das entspricht auch anderen, analogen Erfahrungen²⁶ und bestätigt die Annahme einer Ionenpaarbildung.

1. Elektrolyse und Überführung der Ionen im elektrischen Feld

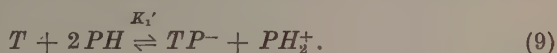
Eine qualitative Bestimmung der Zusammensetzung der Ionen, die sich bei der Wechselwirkung von PH mit T in Acetonitril momentan bilden, ist analog zu der Methode von GARNER²⁰ durch eine Untersuchung der Elektrolyse und der Überführung der Ionen im elektrischen Feld möglich. Aus dem Ergebnis solcher Versuche ist zu schließen, daß die Lichtabsorption durch das negative Ion bewirkt wird und dieses Ion aus den Komponenten T und PH entsteht. Im Gegensatz

²⁶ A. J. POPOV and R. E. HUMPHREY, J. Amer. chem. Soc. 81 (1959) 2043.

zu GARNER und in Übereinstimmung mit WHELAND²⁴ ist an der Kathode eine elektrolytische Gasentwicklung zu beobachten, die gaschromatographische Analyse ergab neben Wasserstoff 28 Vol-% Stickstoff. Die einfachste Deutung der Wasserstoffentwicklung ist mit der Annahme einer Protolyse möglich; diese wird im wesentlichen mit dem stärksten Protonenakzeptor des Systems, also mit PH stattfinden und zu PH_2^+ führen. Die beobachtete N_2 -Entwicklung kann auf sekundäre Reduktionsprozesse, wahrscheinlich unter Beteiligung von T , zurückgeführt werden. Um einen spezifischen Einfluß des Lösungsmittels Acetonitril auszuschließen, wurden die Elektrolyse und Überführungsversuche in Benzonitril mit den gleichen Ergebnissen wiederholt.

2. Wechselwirkung zwischen T und PH in verdünnten Lösungen

In genügend verdünnten Lösungen ist die Assoziation von TP^- und PH_2^+ zu $TP-PH_2^+$ und von PH_2^+ und PH zu $P_2H_3^+$ praktisch zu vernachlässigen. Dann wird (1) zu



Ist weiterhin näherungsweise $c_{01} \approx c_1$, $c_{02} \approx c_2$ und $f \approx 1$, dann folgt aus (2), (4) und (5)

$$D = \varepsilon_4 K_1' c_{01}^{1/2} c_{02}. \quad (10)$$

Für die Meßreihen 3 (Tab. 3) und 7 (Tab. 4) waren die angenommenen Näherungen unter Berücksichtigung der experimentellen Meßgenauigkeit bis etwa $D = 2$ gültig. In der Lösung mit konstanter PH -Konzentration, Meßreihe 3, Tab. 3, ist D eine lineare Funktion von $c_{01}^{1/2}$, und in der Lösung mit praktisch konstanter T -Konzentration Meßreihe 7, Tab. 4, ist D eine lineare Funktion von c_{02} (Abb. 1). Also ist in genügend verdünnten Lösungen (10) erfüllt und (9) bestätigt.

Nach (10) sollten die in Abb. 1 dargestellten Geraden durch den Koordinatennullpunkt gehen, was aber nicht der Fall ist, sondern die extrapolierten Geraden schneiden die Abszissen bei positiven Werten. Außerdem weichen bei $c_{01} < 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l die experimentellen Werte von der Geraden ab und nähern sich asymptotisch der Abszisse. Die (10) zugrunde liegenden Näherungen oder eine zusätzliche plausible Reaktion, die in (1) respektive (9) nicht berücksichtigt wurde, können diese Abweichungen nicht verursachen.

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen von reinem *PH* in Acetonitril ergaben auch ohne *T*-Zusatz eine geringe konzentrationsabhängige Äquivalentleitfähigkeit; diese war aber nicht reproduzierbar. Durch Anwendung besonderer Reinigungsmethoden für Acetonitril konnte dessen Eigenleitfähigkeit verringert werden. Parallel dazu wurden die Äquivalentleitfähigkeit der *PH*-Lösungen und die oben beschriebenen Abweichungen von (10) kleiner. Dieses weist darauf hin, daß eine in

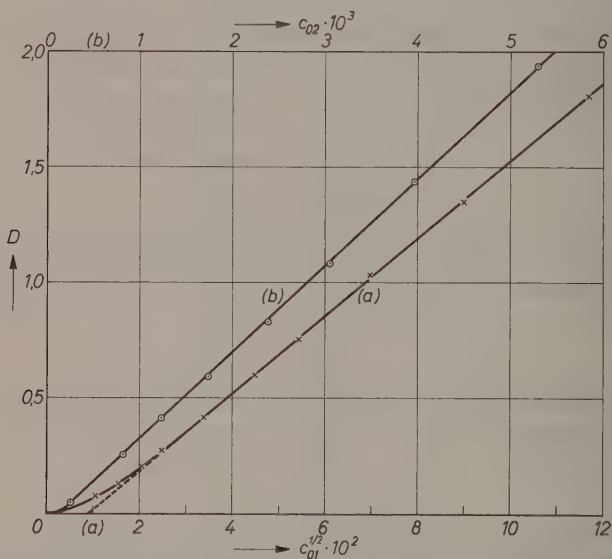


Abb. 1. Darstellung von D als Funktion (a) von $c_{01}^{1/2}$ bei $c_{02} = \text{konst.}$, Meßreihe 3, Tab. 3, und (b) von c_{02} bei $c_{01} \approx \text{konst.}$, Meßreihe 7, Tab. 4

Acetonitril vorhandene, nicht definierte geringe Verunreinigung (z. B. Essigsäure oder $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) als Protonendonator wirken könnte. Auch bei Beachtung aller Sorgfalt bei der Herstellung der Lösungen (u. a. auch Arbeiten unter Reinststickstoff) ist es nicht gelungen, diesen Effekt ganz zu unterdrücken. Der unbekannte Protonendonator (*AH*) reagiert mit *PH* nach



Weder die Anfangskonzentration, $c_{0\text{AH}}$, der aziden Verunreinigung, noch die Konstante des Gleichgewichts (11) ist bekannt. Die Effekte sind zwar noch experimentell meßbar, aber wegen der Kleinheit von

c_{0AH} nicht mit genügender Genauigkeit auswertbar. Es ist daher alles in allem eine Bestimmung von c_{A^-} nicht möglich. Bei genügend großer Konzentration c_{02} ist aber $c_{A^-} \approx c_{0AH}$. Dann ist (4) zu ergänzen

$$c_4 + c_{0AH} = c_5 + c_6. \quad (12)$$

Mit diesem Ansatz ist der Einfluß der aziden Verunreinigung auf die zu untersuchenden Gleichgewichtsreaktionen abzuschätzen.

Unter den gleichen Annahmen wie zu (10) folgt aus (2), (5) und (12) für das Gleichgewicht (9) an Stelle von (10)

$$D = \varepsilon_4 \left[K_1' c_{01} c_{02}^2 + \frac{c_{0AH}^2}{4} \right]^{1/2} - \frac{\varepsilon_4 c_{0AH}}{2}. \quad (13)$$

Gl. (13) entspricht dem experimentellen Kurvenverlauf (Abb. 1), aus der Größe des Achsenabschnittes ergibt sich für die Meßreihe 3 (Tab. 3) $c_{0AH} \approx 0,8 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

3. Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten ε_4

Aus den Gln. (2), (3), (5), (8) und (12) folgt

$$\begin{aligned} \frac{D}{c_{01}} \left[1 - \frac{(2 + K_1 c_2^2) K_1 f^2 c_{01}}{(1 + K_3 c_2) K_1' - K_1^2 f^2 c_2^2 c_{01}} \right] \\ = \varepsilon_4 - \frac{1}{\varepsilon_4} \frac{D^2 f^2}{c_{01} c_2^2} \frac{(1 + K_1 c_2^2)^2}{(1 + K_3 c_2) K_1' - K_1^2 f^2 c_2^2 c_{01}} \\ - c_{0AH} \frac{D f^2}{c_{01} c_2^2} \frac{1 - K_1 c_2^2 [(c_{01} \varepsilon_4 / D) - 1]}{(1 + K_3 c_2) K_1' - K_1^2 f^2 c_2^2 c_{01}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Aus den Leitfähigkeitsmessungen (III, 5) ergibt sich, daß in dem zugrunde gelegten Meßbereich die Ionenassoziation klein ist, also $c_4 \gg c_3$. Daher kann in guter Näherung für nicht zu konzentrierte Lösungen (14) vereinfacht werden zu

$$\frac{D}{c_{01}} = \frac{\varepsilon_4}{M} - \frac{1}{\varepsilon_4 K_1' (1 + K_3 c_2) M} \frac{f^2 D^2}{c_{01} c_2^2} \quad \text{mit } M = 1 + \frac{c_{0AH} f^2}{(1 + K_3 c_2) K_1' c_2^2}. \quad (15)$$

Für eine Meßreihe variabler Konzentration $c_{01} \ll c_{02} \approx c_2$ und konstanter Konzentration c_{02} kann unter der Annahme $f = \text{konst.}$ Gl. (15) weiter vereinfacht werden zu

$$\frac{D}{c_{01}} = \frac{\varepsilon_4}{M} - \text{const} \frac{D^2}{c_{01}}. \quad (16)$$

Für genügend große Konzentrationen c_{02} wird $M \approx 1$, dann ermöglicht (16) die Bestimmung von ε_4 in 1. Näherung. Die rechnerische Auswertung der Meßreihe 2, Tab. 2, nach (16) ergibt

$$\varepsilon_4 = 3,30 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l (bei } \nu = 22,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}). \quad (17)$$

Dieser Wert wurde bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten (III, 4 und 5) verwendet.

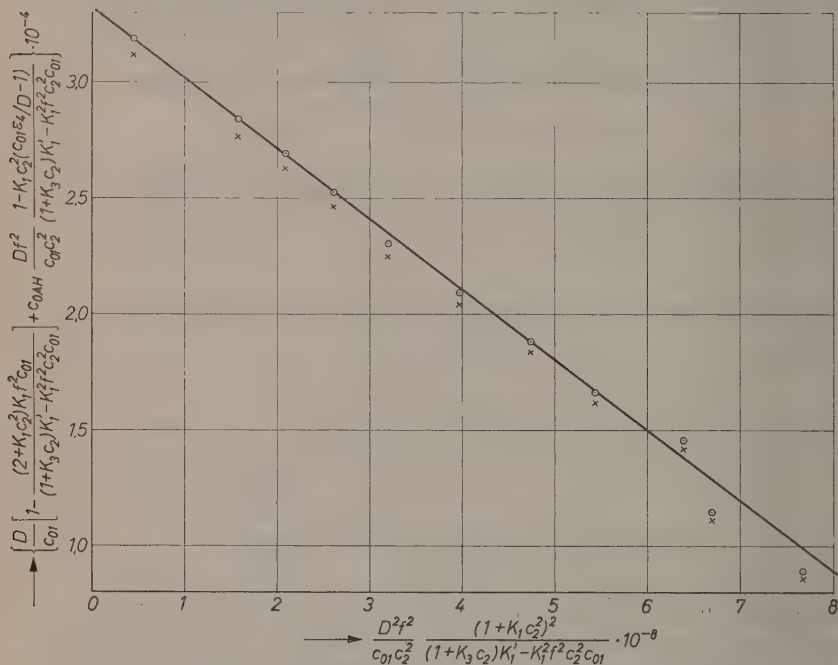


Abb. 2. Bestimmung von ε_4 nach Gl. (14). Meßreihe 2, Tab. 2, mit $c_{0AH} = 0$: \times , bzw. $c_{0AH} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$: \circ

Mittels einer Gleichung ähnlich (13) ist die Konzentration c_{0AH} näherungsweise zu bestimmen und es wird für die Meßreihe 2 $c_{0AH} \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ erhalten. Bei Kenntnis von K_1 , K_2 (48) und K_3 (24) kann ε_4 noch einmal nach (14) genauer ermittelt werden, und man bekommt mit Meßreihe 2 (Tab. 2) den gleichen ε_4 -Wert wie aus (16) mit $\pm 3\%$ (Abb. 2).

Aus der Steigung der Geraden (Abb. 2) wird $\varepsilon_4 = 3,30 \cdot 10^4$ erhalten. Dieses ist eine gute Bestätigung der angenommenen drei gekoppelten

Gleichgewichte (1). Jede weitere gekoppelte Reaktion mit meßbaren Umsätzen müßte zumindest eine Veränderung der Steigung bewirken.

Aus ε_4 bei $\nu = 22,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und den relativen optischen Dichten ζ_{il} (6) wurden die in Tab. 1 für einige Frequenzen angegebenen molaren Extinktionskoeffizienten berechnet und in Abb. 3 dargestellt.

Tabelle 1. Molarer Extinktionskoeffizient ε_4 des Anions TP^- in Acetonitril

$\nu \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	$\varepsilon_4 \cdot 10^{-4}$ [cm ⁻¹ mol ⁻¹]	$\nu \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	$\varepsilon_4 \cdot 10^{-4}$ [cm ⁻¹ mol ⁻¹]
17,24	0,14	21,28	1,69
17,86	0,77	22,22	3,14
18,52	1,69	22,42	3,29
18,87	1,90	22,47	3,30
19,16	1,94	22,52	3,29
19,23	1,95	22,73	3,20
19,31	1,94	23,81	1,88
20,00	1,79	25,00	0,75
20,83	1,58	26,32	0,31

4. Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_1' , K_2' und K_3

Aus Gln. (2) folgt mit (12)

$$\frac{c_4^2 f^2}{c_1 c_2^2} = K_1' + K_2' c_2 - \frac{c_{0AH} K_1'}{c_5} \quad (18)$$

Diese Gleichung wird wieder in 1. Näherung ohne Berücksichtigung der Ionenpaarbildung, also mit der Annahme $c_4 \gg c_3$, ausgewertet. Für alle Lösungen ist $c_4 \ll c_{02}$, und da $c_6 < c_4$, ist in guter Näherung $c_2 = c_{02} - 2c_4$. Damit wird (18) mit (5) und (8) zu

$$\frac{D^2 f^2}{\varepsilon_4^2 (c_{01} - D/\varepsilon_4) (c_{02} - 2D/\varepsilon_4)^2} = K_1' + K_2' c_2 - \frac{c_{0AH} K_1'}{c_5} = K_1^* \quad (19)$$

mit

$$\log f = -B c_4^{1/2}, \quad B = \frac{1.826 \cdot 10^6}{(\varepsilon_{DK} T)^{3/2}} \quad (20)$$

Im Grenzfall $c_{01} \rightarrow 0$ oder $c_{02} \rightarrow 0$ geht $c_4 \rightarrow 0$ und damit $K_1^* \rightarrow 0$.

Bei größeren c_{01} und c_{02} wird $c_5 \gg c_{0AH} K_1'$, und das dritte Glied ist gegen die ersten beiden zu vernachlässigen, was zu einer linearen Abhängigkeit K_1^* von c_2 führt, aus der sich K_1' und K_2' getrennt bestimmen lassen. Die rechnerische Auswertung des linearen Anteils für etwa 100 Meßpunkte ergibt in 1. Näherung:

$$K_1' = 5,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ l}, \quad K_2' = 1,33 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2, \quad K_3 = 23,5 \text{ mol}^{-1} \text{ l} \quad (21)$$

Mit diesen Werten K_1' , K_2' und K_3 ist aus Leitfähigkeitsmessungen K_2 zu bestimmen (III,5). Die Kenntnis dieses Wertes ermöglicht dann die endgültige Bestimmung von K_1' und K_2' mit Berücksichtigung sämtlicher Gleichgewichte, also auch der Ionenpaarbildung. Es ist nach (2), (3), (5), (8) und (12)

$$c_1 = c_{01} - \frac{D}{\varepsilon_4}, \quad c_2 = \frac{c_{02} - 2D/\varepsilon_4 - c_{0AH}}{1 + K_3 c_5},$$

$$c_4 = \frac{D}{\varepsilon_4 (1 + c_5 f^2/K_2)}, \quad c_5 = \frac{c_4 + c_{0AH}}{1 + K_3 c_2}. \quad (22)$$

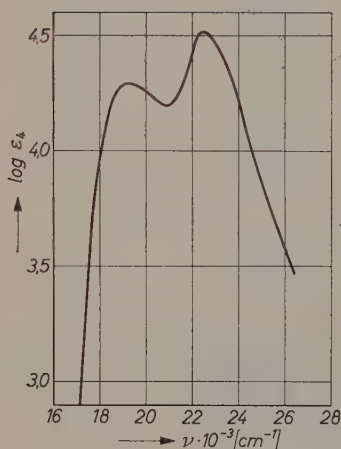


Abb. 3

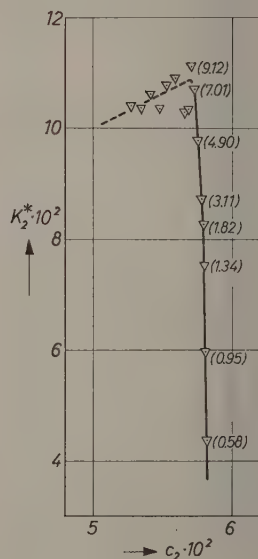


Abb. 4

Abb. 3. Absorptionsspektrum des Anions TP^- in AcetonitrilAbb. 4. Darstellung von K_2^* als Funktion von c_2 nach Gl. (23). Meßreihe 5, Tab. 3. In Klammern (): $c_{01} \cdot 10^4 \text{ mol/l}$

Die Bestimmung von c_2 , c_4 und c_5 wird durch ein sukzessives Approximationsverfahren ermöglicht, wobei K_2 (48) und für kleine Korrekturgrößen die in 1. Näherung bekannte Konstante K_3 (21) verwendet werden. Die Terme c_{0AH} in (22) werden vernachlässigt; die dadurch bedingten Fehler liegen innerhalb der Meßgenauigkeit. In 1. Näherung wird wie oben $c_2' = c_{02} - 2D/\varepsilon_4$, $c_4' = D/\varepsilon_4$. Damit wird c_5' nach (22)

berechnet. Dieses c_5 führt nach (22) zu einer 2. Näherung c_2'' und c_4'' . Zwei- bis dreimalige Wiederholung führt zu konstanten Werten c_5 .

Aus (18) folgt mit (22)

$$\frac{D^2 f^2 (1 + K_3 c_5)^2}{\varepsilon_4^2 (c_{01} - D/\varepsilon_4) (c_{02} - 2D/\varepsilon_4)^2 (1 + c_5 f^2 / K_2)^2} = K_1' + K_2' c_2 - \frac{c_{0AH} K_1'}{c_5} = K_2^* \quad (23)$$

Wie bei (19) gilt im Grenzfall $c_{01} \rightarrow 0$ oder $c_{02} \rightarrow 0$: $K_2^* \rightarrow 0$. Bei größeren c_{01} und c_{02} wird K_2^* eine lineare Funktion von c_2 .

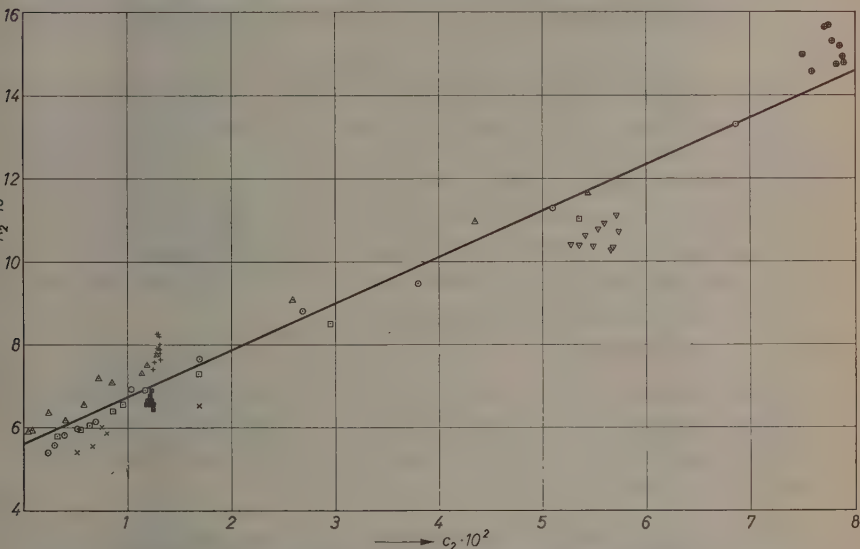


Abb. 5. Darstellung des linearen Bereichs von K_2^* als Funktion von c_2 nach Gl. (23). + Meßreihe 1, \oplus Meßreihe 2, Tab. 2; \boxtimes Meßreihe 4, ∇ Meßreihe 5, \times Meßreihe 6, Tab. 3; \circ Meßreihe 7, \square Meßreihe 8, Δ Meßreihe 9, Tab. 4

Mit K_2 (48), K_3 (21) und (20) wurde K_2^* nach (23) für die 16 Lösungen der Meßreihe 5, Tab. 3, mit konstanter Konzentration c_{02} berechnet und in Abb. 4 als Funktion von c_2 (22) dargestellt. Neben den Meßpunkten ist in der Klammer bei den acht weniger konzentrierten Lösungen die Konzentration c_{01} angegeben. In Übereinstimmung mit (23) erfolgt ein schneller Anstieg von K_2^* mit zunehmenden c_{01} , bis zu dem Bereich, in dem $c_{0AH} K_1' / c_5$ gegenüber $K_1' + K_2' c_2$ zu vernachlässigen ist und somit K_2^* innerhalb der experimentellen Genauigkeit eine lineare Funktion von c_2 wird. Ein analoges Ergebnis

zeigen die weiteren Meßreihen 1 bis 4, Tab. 2 und 3, mit konstanter Konzentration c_{02} . Bei den Meßreihen mit variabler PH -Konzentration 6 bis 9, Tab. 3 und 4, erfolgt ein ähnlicher Anstieg von K_2^* mit zunehmender Konzentration c_{02} .

In der Abb. 5 sind die Meßpunkte K_2^* im *linearen Bereich* für alle Meßreihen 1 bis 9 dargestellt. Aus etwa 80 Meßpunkten wurde rechnerisch K_1' und K_2' ermittelt und unter Berücksichtigung der statistischen Fehler die folgenden Werte erhalten:

$$K_1' = 5,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \pm 2\%, \quad K_2' = 1,14 \text{ mol}^{-2} \pm 3\%, \quad (24)$$

$$K_3 = 20,3 \text{ mol}^{-1} \pm 4\%.$$

Der Vergleich dieser Werte mit (21) zeigt, daß die zusätzliche Berücksichtigung der Ionenpaarbildung zu einem innerhalb des Fehlerbereichs gleichen Wert K_1' führt; dieses ist zu erwarten, denn K_1' wird durch Extrapolation auf $c_2 \rightarrow 0$ erhalten und mit $c_2 \rightarrow 0$ verschwindet die Assoziation mit funktionell höherer Ordnung als die Reaktion zu TP^- und PH_2^+ . Der Wert von K_2' wird dagegen bei Berücksichtigung der Ionenpaarbildung kleiner, was ebenfalls aus dem Vergleich von (23) und (19) zu erwarten ist.

5. Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_2

Nach den in III, 2 angestellten Überlegungen wird angenommen, daß die Leitfähigkeit von PH in Acetonitril durch eine protolytische Ionenbildung nach (11) bewirkt wird. Dann ist die spezifische Leitfähigkeit, κ' , einer PH -Lösung in Acetonitril

$$1000 \kappa' = c_{A^-} (l_{A^-} + l_5) + \dots \text{ (LF-Anteil des Lösungsmittels)}, \quad (25)$$

wobei l_i die Beweglichkeit der im Index bezeichneten Ionen bedeutet. Entsprechend ist die spezifische Leitfähigkeit, κ'' , einer PH - T -Lösung

$$1000 \kappa'' = c_4 l_4 + c_5 l_5 + c_6 l_6 + c_{A^-} l_{A^-} + \dots \text{ (LF-Anteil des Lösungsmittels)}. \quad (26)$$

Mit der Annahme $c_{A^-} = c_{0AH}$ (12) wird mit

$$A_5 = l_4 + l_5, \quad A_6 = l_4 + l_6, \quad (27)$$

$$1000 \kappa = 1000 (\kappa'' - \kappa') = c_5 A_5 + c_6 A_6 - c_{0AH} A_5. \quad (28)$$

Mit (2) und (12) folgt

$$1000 \kappa = c_4 \frac{A_5 + K_3 c_2 A_6}{1 + K_3 c_2} + \frac{c_{0AH} K_3 c_2}{1 + K_3 c_2} (A_6 - A_5). \quad (29)$$

Aus der Betrachtung der Ionengrößen ist abzuschätzen, daß Λ_5 höchstens um 50% größer ist als Λ_6 . Außerdem ist $c_{0,4H} \approx 10^{-5}$ mol/l (III, 3). Daher ist der zweite Term in (29) bei der Auswertung der Messungen innerhalb der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen.

Nach DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER ist für verdünnte Lösungen

$$\Lambda_5 = \Lambda_{05} - A_5 c_4^{1/2}, \quad \Lambda_6 = \Lambda_{06} - A_6 c_4^{1/2} \quad (30)$$

mit

$$A_5 = a\Lambda_{05} + b, \quad A_6 = a\Lambda_{06} + b. \quad (31)$$

Damit wird (29) unter Vernachlässigung des zweiten Terms zu

$$1000 \kappa = c_4 \left[\frac{\Lambda_{05} + K_3 c_2 \Lambda_{06}}{1 + K_3 c_2} - \left(b + a \frac{\Lambda_{05} + K_3 c_2 \Lambda_{06}}{1 + K_3 c_2} \right) c_4^{1/2} \right]. \quad (32)$$

Für den Fall $c_2 = \text{konstant}$ wird

$$\frac{\Lambda_{05} + K_3 c_2 \Lambda_{06}}{1 + K_3 c_2} = \Lambda_0^* \quad (33)$$

eine Konstante. Mit

$$A = a\Lambda_0^* + b = \frac{8,205 \cdot 10^5}{(\varepsilon_{DK} T)^{3/2}} \Lambda_0^* + \frac{82,48}{\eta (\varepsilon_{DK} T)^{1/2}}, \quad (34)$$

$$\varepsilon_{DK} = 38; \quad \eta = 0,00362 \text{ Poise}, \quad T = 293^\circ \text{K}, \quad (35)$$

folgt aus (32)

$$1000 \kappa = c_4 (\Lambda_0^* - A c_4^{1/2}). \quad (36)$$

Mit (5) und (8) wird definiert

$$c_4^* = c_3 + c_4 = \frac{D}{\varepsilon_4}. \quad (37)$$

Der Dissoziationsgrad des Ionenpaares $TP^-PH_2^+$ sei γ , so daß

$$c_4 = \gamma c_4^*, \quad c_3 = (1 - \gamma) c_4^* \quad (38)$$

wird. Aus (36), (38) und

$$\Lambda^* = \frac{1000 \kappa}{c_4^*} \quad (39)$$

folgt

$$\gamma = \frac{\Lambda^*}{\Lambda_0^* \left[1 + \frac{A(\gamma c_4^*)^{1/2}}{\Lambda_0^*} \right]}. \quad (40)$$

Mit der Fuoss'schen Funktion²⁷

$$F(z) = 1 + z \{ 1 + z [1 + z (1 + \dots)]^{1/2} \}^{1/2}, \quad z = \frac{A(c_4^* \Lambda^*)^{1/2}}{\Lambda_0^{*3/2}} \quad (41)$$

²⁷ R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 488.

wird (40) zu

$$\gamma = \frac{\Lambda^*}{\Lambda_0^* F(z)}. \quad (42)$$

Nach (2), (12) und (38) wird

$$K_2 = \frac{c_4^* \gamma^2 f^2 + \gamma c_{0AH} f^2}{(1-\gamma)(1+K_3 c_2)}. \quad (43)$$

Für den Fall $c_2 = \text{konstant}$ wird

$$K_3^* = K_2(1+K_3 c_2) = \frac{c_4^* \gamma^2 f^2 + \gamma c_{0AH} f^2}{1-\gamma} \quad (44)$$

eine Konstante. Mit (42) folgt aus (44)

$$\frac{F(z)}{\Lambda^*} = \frac{1}{\Lambda_0^*} \left(1 - \frac{c_{0AH} f^2}{K_3^*} \right) + \frac{1}{\Lambda_0^{*2} K_3^*} \frac{c_4^* \Lambda^* f^2}{F(z)}. \quad (45)$$

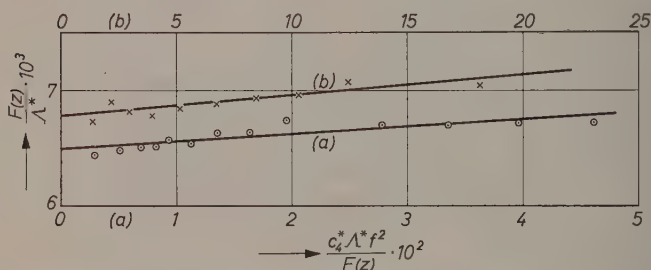


Abb. 6. Darstellung von $F(z)/\Lambda^*$ als Funktion von $\Lambda^* c_4^* f^2 / F(z)$ nach Gl. (45).
(a) Meßreihe 1, (b) Meßreihe 2, Tab. 2

Wie die Bestimmung von K_3^* erweist, ist es bei Annahme des Näherungswertes $c_{0AH} \approx 10^{-5} \text{ mol/l}$ berechtigt, $c_{0AH} f^2 / K_3^*$ gegen 1 zu vernachlässigen. Die Auswertung der Gl. (45) erfolgt für die Meßreihen 1 und 2, bei denen $c_2 = \text{konstant}$ in guter Näherung erfüllt ist, analog zu dem von FROSS²⁷ beschriebenen Näherungsverfahren. Aus der $(\Lambda^*, D/\epsilon_4)$ -Darstellung erhält man durch Extrapolation die nullte Näherung $\Lambda_0^{*''}$. Damit wird z' berechnet und mittels des tabellierten Wertes $F(z')$ der Dissoziationsgrad γ' in 0. Näherung bestimmt. Mit diesem ist der Aktivitätskoeffizient nach

$$-\log f = B(\gamma D/\epsilon_4)^{1/2} \quad (46)$$

zu berechnen. Damit sind alle Größen für die Darstellung von $F(z)/\Lambda^*$ als Funktion von $c_4^* \Lambda^* f^2 / F(z)$ bekannt. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate ergibt $\Lambda_0^{*''}$ in 1. Näherung. Dieses Verfahren wird bis zur Konstanz von Λ_0^* wiederholt und aus der Steigung

der letzten Näherung (Abb.6) schließlich K_3^* ermittelt. Die rechnerische Auswertung ergibt für Meßreihe 1: $\Lambda_0^* = 154,0 \pm 0,5^0_0$, $K_3^* = 6,7 \cdot 10^{-3} \pm 25^0_0$ und für Meßreihe 2: $\Lambda_0^* = 147,8 \pm 0,5^0_0$, $K_3^* = 26 \cdot 10^{-3} \pm 30^0_0$. Mit K_3 (24) folgt nach (33) und (44)

$$\begin{aligned} \Lambda_{05} &= 157 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \pm 4^0_0, \Lambda_{06} = 142 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \pm 4^0_0, \\ K_2 &= 7 \cdot 10^{-3} \text{mol/l} \pm 40^0_0. \end{aligned} \quad (47)$$

Eine einfache Umformung von (14) ermöglicht bei Verwendung von K_1' und K_3 nach (24) und für kleine Korrekturglieder K_2 nach (47) eine Bestimmung von K_1 aus optischen Absorptionsmessungen. Die Rechnung ergibt

$$K_1 = 10,4 \text{ mol}^{-2} \text{l}^2 \pm 10^0_0, K_2 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \pm 10^0_0 \quad (48)$$

in guter Übereinstimmung mit (47), jedoch mit größerer statistischer Genauigkeit.

Tabelle 2. Elektrische Leitfähigkeit und optische Dichte D von PH und T in Acetonitril (20°C)

(D bezieht sich auf $\tilde{\nu} = 22,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$)

Spezif. LF des reinen Acetonitrils	Meßreihe 1			Meßreihe 2		
	$2,2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$			$7 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$		
Spezif. LF der PH- Lösung κ'	$0,447 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$			$0,315 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$		
c_{02}	$1,327 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$			$7,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$		
	$c_{01} \cdot 10^4$ [mol/l]	D [cm $^{-1}$]	$\kappa \cdot 10^6$ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$c_{01} \cdot 10^4$ [mol/l]	D [cm $^{-1}$]	$\kappa \cdot 10^6$ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]
	0,493	0,623	2,90	1,180	3,33	14,66
	1,225	1,125	5,20	1,911	5,43	23,19
	2,037	1,548	7,10	2,733	7,43	32,0
	2,760	1,857	8,52	3,904	10,07	43,3
	3,500	2,131	9,67	5,59	13,40	57,0
	4,90	2,58	11,74	8,02	17,97	75,2
	7,20	3,17	14,20	11,17	23,3	96,1
	9,98	3,85	17,19	15,10	29,1	118,8
	14,54	4,71	20,66	20,40	36,7	146,1
	30,70	6,80	29,84	39,47	56,2	221,2
	44,96	8,29	36,3			
	65,2	9,91	43,1			
	91,6	11,67	50,6			

6. Beeinflussung der Gleichgewichte (1) durch Piperidiniumionen

Die Bildung von PH_2^+ , auf die auf Grund kathodisch-elektrolytischer Zersetzungsprodukte bei der Elektrolyse von T , PH -Lösungen geschlossen wurde (S. 62), läßt sich durch die quantitative Bestimmung der Verschiebung der Gleichgewichte (1) bei PH_2^+ -Zusatz beweisen und schließt die ohnehin unwahrscheinliche Möglichkeit einer Ionenbildung durch einen direkten Elektronenübertritt zwischen PH und T und Stabilisierung der gebildeten Radikationen aus.

Tabelle 3. Optische Dichte D von PH und T in Acetonitril
(20°C)

(D bezieht sich auf $\tilde{\nu} = 22,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$)

Meßreihe 3		Meßreihe 4		Meßreihe 5		Meßreihe 6	
$c_{02} = 0,222 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$		$1,270 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$		$5,825 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$			
$c_{01} \cdot 10^4$ [mol/l]	D [cm $^{-1}$]	$c_{01} \cdot 10^4$ [mol/l]	D [cm $^{-1}$]	$c_{01} \cdot 10^4$ [mol/l]	D [cm $^{-1}$]	$c_{01} = c_{02} \cdot 10^4$ [mol/l]	D [cm $^{-1}$]
1,137	0,0762	0,391	0,401	0,583	1,491	12,68	0,316
2,410	0,129	2,539	1,481	0,950	2,358	15,18	0,419
4,15	0,209	5,85	2,425	1,338	3,25	21,25	0,705
6,15	0,275	8,90	3,09	1,821	4,23	36,09	1,58
11,46	0,420	13,78	3,94	3,114	6,45	53,0	2,96
20,15	0,605	22,25	5,09	4,900	9,27	69,1	4,40
29,5	0,753	33,90	6,41	7,01	12,31	78,7	5,69
48,5	1,037	49,20	7,77	9,12	14,90	84,0	6,16
80,8	1,352	69,8	9,14	13,03	18,44	183,8	21,98
136,5	1,806	101,6	11,16	18,47	23,1		
208,4	2,214	142,3	13,16	27,70	30,8		
366	2,905	189,9	14,53	40,62	38,5		
578	3,58	266,4	16,90	55,2	45,6		
968	4,45	419,4	20,72	72,9	54,5		
1734	5,71	700,7	25,80	95,1	62,9		
2910	6,90	1400	34,5	121,4	72,6		
4904	8,10	2851	44,6				

Zu 14 Lösungen von PH und T in Acetonitril wurde $PH_2^+Br^-$ hinzugesetzt und D bestimmt. Unter Verwendung von K_1 (48) und K_3 (24) wurde K_1' berechnet (Tab. 5). Bei diesen Berechnungen mußte die Dissoziation von Piperidiniumbromid in Acetonitril berücksichtigt

Tabelle 4. *Optische Dichte D von PH und T in Acetonitril*
(20°C)(D bezieht sich auf $\tilde{\nu} = 22,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$)

Meßreihe 7			Meßreihe 8			Meßreihe 9		
$c_{01} \cdot 10^4$ [mol/l]	$c_{02} \cdot 10^4$ [mol/l]	D [cm ⁻¹]	$c_{01} \cdot 10^4$ [mol/l]	$c_{02} \cdot 10^4$ [mol/l]	D [cm ⁻¹]	$c_{01} \cdot 10^4$ [mol/l]	$c_{02} \cdot 10^4$ [mol/l]	D [cm ⁻¹]
21,28	2,63	0,048	41,8	3,14	0,144	82,3	4,40	0,310
21,22	8,24	0,256	41,6	8,03	0,381	81,9	9,17	0,650
21,19	12,31	0,418	41,3	16,54	0,797	81,0	25,42	1,873
21,13	17,34	0,591	40,8	33,24	1,676	79,9	42,0	3,06
21,07	23,85	0,831	40,0	55,0	2,802	78,7	61,0	4,58
20,99	30,5	1,084	39,6	65,6	3,36	77,8	75,7	5,94
20,95	39,6	1,439	38,9	88,4	4,63	77,0	89,6	6,99
20,76	52,9	1,940	38,5	98,2	5,19	75,0	120,2	9,46
20,65	71,1	2,642	37,7	121,9	6,56	74,6	126,0	10,05
20,32	106,1	4,14	35,9	174,9	9,42	74,1	135,3	10,93
19,69	173,9	6,96	31,1	307,4	16,4	65,3	276,1	22,81
18,76	277,0	11,31	22,7	554,7	26,2	53,5	466	37,3
17,74	391	15,55				46,7	576	43,0
16,46	525	20,48				23,18	948	45,7
14,80	706	25,23						
11,69	1047	27,56						

Tabelle 5. *Berechnung von K_1' in Lösungen von PH, T und $\text{PH}_2^+ \text{Br}^-$ in Acetonitril*
(20°C)

$c_{01} \cdot 10^4$ [mol/l]	$c_{02} \cdot 10^2$ [mol/l]	$c_0 \text{PH}_2^+ \text{Br}^- \cdot 10^4$ [mol/l]	$D_{22,5}$ [cm ⁻¹]	$K_1' \cdot 10^2$ [mol ⁻¹ l]
73,76	1,586	0	12,29	5,25
73,27	1,596	1,81	11,12	5,64
73,76	1,586	2,43	10,63	5,62
77,92	1,496	3,23	9,61	5,62
74,16	1,577	5,57	8,88	5,70
73,89	1,583	9,59	7,69	5,94
49,19	4,020	0	27,96	4,84
49,19	4,020	8,16	24,57	5,55
16,11	3,891	0	14,76	5,46
16,68	3,864	2,13	13,21	5,42
16,05	3,893	5,53	11,74	6,08
15,90	3,900	8,78	10,56	6,19
16,08	3,890	10,28	10,03	6,10
16,58	6,650	3,70	23,92	5,71

werden. Diese Dissoziationskonstante wurde gesondert durch Leitfähigkeitsmessungen nach der Methode von Fuoss²⁷ bestimmt:

$$K_{diss} = 5,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \pm 2\%, \quad A_{0PH_2^+ Br^-} = 171,6 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \pm 1\%. \quad (49)$$

Die Messungen ergaben trotz großer Veränderung der Konzentration c_4 , verursacht durch zugesetztes $PH_2^+ Br^-$, eine gute Konstanz von K_1' . Die Abweichung von K_1' bei zwei Lösungen ohne PH_2^+ -Zusatz ist auf die azide Verunreinigung der Lösung zurückzuführen, deren Effekt bei der Berechnung von K_1' nicht berücksichtigt wurde. Der Mittelwert aus 12 Messungen ist

$$K_1' = 5,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ l} \pm 2\%. \quad (50)$$

Die gute Übereinstimmung mit dem direkt bestimmten Wert (24) bestätigt die in (1) angenommenen gekoppelten Reaktionsgleichgewichte.

7. Bestimmung der thermodynamischen Reaktionseffekte

Die Bestimmung der thermodynamischen Reaktionseffekte erfolgt aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten. Da im gesamten experimentellen Konzentrationsbereich die Assoziation der Ionen zu Ionenpaaren sehr klein ist, kann mit guter Näherung die Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichts vernachlässigt werden. Das Verhältnis der optischen Dichten (6) bleibt bei einer Temperaturänderung konstant. Daher ist es berechtigt, den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_4 als temperaturunabhängig zu betrachten.

Die Berechnung von K_1' , K_2' und K_3 bei einer Temperatur $T_2 = 283^\circ \text{K}$ erfolgt in Analogie zu III, 4 mittels den Gln. (22) und (23). Für eine 1. Näherung werden in den Korrekturgliedern der Gln. (22) und (23) die bei der Temperatur $T_1 = 293^\circ \text{K}$ bestimmten Werte K_2 (48) und K_3 (24) verwendet und K_2^* nach (23) berechnet. Aus der Darstellung von K_2^* als Funktion von c_2 folgt K_3 bei der Temperatur T_2 in 1. Näherung. Mit diesem Wert und K_2 (48) wird die Rechnung wiederholt und K_1' , K_2' und K_3 bei T_2 endgültig bestimmt. Nach

$$\log \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{\Delta H_0}{2,3R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} + \sum v_i \log \frac{q_{T_1}}{q_{T_2}} \quad (51)$$

folgt damit ΔH_0 und nach bekannten Relationen ΔS_0 und ΔG_0 .

Die Bestimmung der Konstanten K_1' , K_2' und K_3 erfolgte bei $T = 283^\circ\text{K}$ für sechs Lösungen von PH und T in Acetonitril (Tab. 6), wobei die Konzentration c_{01} und c_{02} so groß gewählt wurde, daß $c_4 \gg c_{04H}$ ist. Für $T = 283^\circ\text{K}$ ist:

$$K_1' = 12,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ l} \pm 8\%,$$

$$K_2' = 3,5 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \pm 8\%, \quad K_3 = 29 \text{ mol}^{-1} \text{ l} \pm 12\%. \quad (52)$$

Mit (52) und (24) wurden nach (51) mit den Dichten $\varrho_{293} = 0,7828$ und $\varrho_{283} = 0,7925$ die thermodynamischen Reaktionseffekte berechnet, die in Tab. 7 zusammengestellt sind. Die entsprechenden Werte in Tab. 8 beziehen sich auf Konzentrationen in Molenbrüchen.

Tabelle 6. *Optische Dichte D von PH und T in Acetonitril bei $\nu' = 22,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und $T = 283^\circ\text{K}$*

$c_{01} \cdot 10^4 \text{ [mol/l]}$	$c_{02} \cdot 10^2 \text{ [mol/l]}$	$D \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
81,90	0,590	6,90
20,71	1,613	9,93
39,37	3,593	33,3
24,95	4,447	33,1
23,18	5,054	35,0
14,19	5,871	28,9

Tabelle 7. *Thermodynamische Reaktionseffekte bei 20°C bezogen auf molare Konzentrationen*

Reaktion	$T + 2PH \rightleftharpoons TP^- + PH_2^+$	$T + 3PH \rightleftharpoons TP^- + P_2H_3$	$PH_2^+ + PH \rightleftharpoons P_2H_3^+$
$\Delta H_0 \text{ (kcal)}$	$-12,8 \pm 11\%$	$-18,9 \pm 8\%$	$-6 \pm 35\%$
$\Delta G_0 \text{ (kcal)}$	$+1,68 \pm 1\%$	$-0,08 \pm 30\%$	$-1,75 \pm 2\%$
$\Delta S_0 \text{ (cal/}^\circ\text{K)}$	$-49 \pm 10\%$	$-64 \pm 8\%$	$-15 \pm 50\%$

Tabelle 8. *Thermodynamische Reaktionseffekte bei 20°C bezogen auf Konzentration in Molenbrüchen*

Reaktion	$T + 2PH \rightleftharpoons TP^- + PH_2^+$	$T + 3PH \rightleftharpoons TP^- + P_2H_3$	$PH_2^+ + PH \rightleftharpoons P_2H_3^+$
$\Delta H_0 \text{ (kcal)}$	$-12,8 \pm 11\%$	$-18,9 \pm 8\%$	$-6 \pm 35\%$
$\Delta G_0 \text{ (kcal)}$	$-0,04 \pm 30\%$	$-3,52 \pm 1\%$	$-3,47 \pm 1\%$
$\Delta S_0 \text{ (cal/}^\circ\text{K)}$	$-44 \pm 11\%$	$-53 \pm 10\%$	$-9 \pm 75\%$

8. Bildung eines Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexes

In einer Lösung von PH und T in einem Lösungsmittel mit kleiner DK ist zu berücksichtigen, daß in den Gleichgewichten (1) praktisch ausschließlich Ionenpaare vorliegen*. Darüber hinaus bildet sich ein Komplex $T \cdots PH$:



c_7 ist die Gleichgewichtskonzentration des Komplexes $T \cdots PH$. Die Gleichgewichte (1) und (53) stellen sich praktisch momentan ein. Der 1:1-Komplex zeigt im sichtbaren Bereich keine Lichtabsorption, dagegen besitzt er eine Absorptionsbande im nahen UV mit einem Maximum bei $30,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Es bildet sich also ein EDA-Komplex (IIIa, S. 57) nach Art der Molekülverbindungen des T z. B. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Elektronendonatoren¹⁸.

Es ist zu erwarten, daß dieser Komplex auch in Lösungen von PH und T in Acetonitril vorliegt. Es sind dann die Gln. (3) zu ergänzen:

$$c_{01} = c_1 + c_3 + c_4 + c_7, \quad c_{02} = c_2 + 2c_3 + c_4 + c_5 + 2c_6 + c_7. \quad (54)$$

Solange c_7 innerhalb der Meßgenauigkeit in diesen Summen zu vernachlässigen ist, wirkt sich bei den im Vorangegangenen angewendeten Methoden das zusätzliche Gleichgewicht (53) bei der Berechnung von K_1, K_2, K_3 usw. nicht aus, was in weiten Bereichen der verwendeten Konzentrationen der Fall ist. Dagegen ist bei höheren Konzentrationen, insbesondere bei einem Überschuß der T -Komponente** eine Beeinflussung der Gleichgewichte (1) durch das Gleichgewicht (53) zu erwarten. Daher treten bei hohen T -Konzentrationen und nicht zu großen PH -Konzentrationen, z. B. bei $c_{02} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ ab $c_{01} > 10^{-1} \text{ mol/l}$ oder bei $c_{02} \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$, ab $c_{01} > 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, Abweichungen auf, die mittels der Gleichgewichte (1) allein nicht zu deuten sind. So werden in diesem Bereich die nach (23) bestimmten Werte K_2^* bei konstanter Konzentration c_{02} mit zunehmender Konzentration c_{01} kleiner. Dieser Effekt wird durch das zusätzliche Gleichgewicht (53) verständlich.

* Über die Ergebnisse von Messungen in Lösungsmitteln kleiner DK wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

** In 1. Näherung ist nämlich nach (2) c_4 eine lineare Funktion von $c_{01}^{1/2}$, dagegen ist nach (53) c_7 eine lineare Funktion c_{01} .

Aus dem Betrag der Abweichung ist die Gleichgewichtskonstante K_4 der Größenordnung nach abzuschätzen: $K_4 \approx 0,5 \text{ mol}^{-1}$. Eine genauere Berechnung ist wegen unvermeidbarer Meßfehler mit den vorliegenden Messungen nicht möglich.

IV. Weitere Untersuchungen zur Struktur von TP^- und zum Reaktionsmechanismus

Die Bildung des PH_2^+ -Ions könnte entweder durch eine Protonenübertragung vom Stickstoff des PH , oder von einem der Ring-C-Atome des PH oder des Trinitrobenzols erfolgen. Eine Entscheidung wird auf Grund einer Untersuchung der Austauschreaktion von N -Deuteropiperidin mit T ermöglicht. Bei der Umsetzung von etwa zu 75% am N deuterierten Piperidin* mit T im lösungsmittelfreien Zustand konnte kein D, H -Austausch beobachtet werden. Also wird das Proton bei der Bildung von TP^- vom Stickstoffatom des PH abgespalten.

Tatsächlich reagiert auch Piperidinkalium mit T in Benzonitril zu TP^- , was aus der Identität der Spektren zu schließen ist. Diese Reaktion besitzt, wie zu erwarten ist, eine viel größere Gleichgewichtskonstante, die aber wegen relativ schnell ablaufender Sekundärreaktionen quantitativ nicht zu bestimmen war.

Für die Bindung des P^- an das T ist in Analogie zu den Additionsverbindungen von Pikrinsäureestern mit Alkalialkoholaten¹³, die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen einem der NO_2 -freien C-Atome des T und dem N-Atom des P^- naheliegend. Der Nachweis einer C-N-Bindung im TP^- -Ion ist durch IR-spektroskopische Absorptionmessungen nicht möglich, da die C-N-Bindungen des PH schon eine entsprechende Absorptionsbande verursachen. Es gelang aber die IR-Absorption der Additionsverbindung von NH_3 und T zu bestimmen. Neben Absorptionsbanden des T treten Absorptionsbanden bei 1010 (schwach), 1050 (mittel), 1135 (stark), 1200 (stark), 1410 (stark), 1640 (mittel), 1660 (mittel) und mehrere starke nicht aufgelöste Banden bei 3150 bis 3300 und bei 3400 cm^{-1} auf. Die Zuordnung einiger dieser Banden dürfte sein: 1135 oder 1200: C-N-Valenzschwingung, 1410 NH_4^+ -Knickschwingung, 1640 oder 1660

* Dargestellt nach²⁸. Analyse durch IR-Absorptionmessungen.

²⁸ M. F. HAWNTHORNE, J. Amer. chem. Soc. 76 (1954) 6358.

NH -Knickschwingung, 3150 bis 3300 Überlagerung von NH_4^+ -Valenz- und CH -Valenzschwingung, um 3400 cm^{-1} NH_2 -Valenzschwingung.

Das Auftreten der $C-N$ -Valenzschwingung kann als eine wesentliche Stütze für die Annahme einer $C-N$ -Bindung angesehen werden.

Die Absorptionsbanden der NH_4^+ -Valenz- und Deformationsschwingung bestätigen die Bildung des NH_4^+ -Ions, wie es in Analogie zur TP -Ionen-Bildungsreaktion zu erwarten ist. Das IR-Absorptionsspektrum der Additionsverbindung von Hydrazin- T (2:1)⁶ zeigt im Bereich von 1400 bis 2000 cm^{-1} einen Bandenverlauf ähnlich dem der Additionsverbindung von NH_3 und T . Eine starke Absorptionsbande bei 1170 cm^{-1} kann analog als $C-N$ -Valenzschwingung gedeutet werden.

Alles in allem ist also für das Anion TP^- die von WHELAND²⁴ als möglich angegebene Struktur VI (S. 57) erwiesen.

V. Schlußbemerkung

Die in Acetonitril nachgewiesenen Gleichgewichte einer Wechselwirkung von T und PH dürften wohl allgemein in allen ionisierenden Lösungsmitteln höherer DK vorhanden sein, soweit Reaktionen mit dem Lösungsmittel ausgeschlossen werden können. In Lösungsmitteln, wie z. B. Wasser und Alkohol, ist die protolytische Reaktion des Lösungsmittels zu berücksichtigen.

Das charakteristische Absorptionsspektrum von TP^- dürfte im wesentlichen auf die Elektronenkonfiguration des T -Anteils zurückzuführen sein. Dafür spricht der ähnliche Bandenverlauf von Addukten mit wahrscheinlich gleichem Bindungsmechanismus, deren Absorptionsmaxima in Tab. 9 zusammengestellt sind. Diese Werte sind zum Teil wegen zeitlicher Veränderlichkeit der Absorption der Lösungen etwas unsicher (etwa $\pm 0,3 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$).

In geeigneten Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten wurde ein EDA-Komplex nachgewiesen, der wahrscheinlich auch in den Acetonitril-Lösungen in geringer Konzentration vorliegt (III, 8). Für den Reaktionsmechanismus der Bildung von TP^- und PH_2^+ nach (1) ist die Annahme einer primären Bildung des EDA-Komplexes $T \cdots PH$ unter Beteiligung der n -Elektronen des Piperidin-Stickstoffs naheliegend. Durch die Komplexbildung wird der Piperidin-

Stickstoff positiviert und damit die $N-H$ -Bindung geschwächt, also das Proton azifiziert.

Der primäre praktisch momentane Reaktionsablauf nach (1) zwischen T und PH dürfte nach Ergebnissen qualitativer Absorptions- und Leitfähigkeitsmessungen ganz allgemein bei der Reaktion von primären und sekundären aliphatischen Aminen und von Ammoniak und Hydrazin mit T , m -Dinitrobenzol und ähnlichen aromatischen Polynitroverbindungen in ionisierenden Lösungsmitteln eintreten. In bestimmten Konzentrationsbereichen muß (1) unter Umständen noch durch das Gleichgewicht (53) ergänzt werden.

Tabelle 9. *Maxima im sichtbaren Absorptionsspektrum von Addukten des T mit verschiedenen Aminen und Anionen in Acetonitril*

Amin bzw. Anion	$\nu_{\max 1} \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\max 2} \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$
Piperidin	19,2	22,5
Piperazin	19,2	22,5
Benzylamin	18,8	22,4
Hydrazin	18,7	22,3
Ammoniak	18,5	22,3
Tri- n -butylamin	19,5	22,0
N -Methylpiperidin	17,8	21,3
Triäthylamin	17,7	21,4
$\text{OH}^- (\text{KOH})$	20,0	23,2
$\text{CN}^- (\text{KCN})$	18,2	23,0

Die Gleichgewichte (1) und (53) liegen auch in Lösungsmitteln mit kleinen Dielektrizitätskonstanten vor, natürlich bilden sich dann praktisch ausschließlich Ionenpaare. Es ist denkbar, daß in gewissen besonderen Fällen die Einstellung der Gleichgewichte (1) einer meßbaren Zeit bedarf.

Das von FOSTER¹⁷ in Chloroform und Dioxan aus der Konzentrationsabhängigkeit der optischen Dichte zur Zeit $t = 0$ gefundene 1:3-Assoziat von T mit z. B. Diäthylamin (AH) ist unserer Auffassung nach als Ionenpaar $TA-A_2H_3^+$ zu beschreiben. Das sich langsam bildende Sekundärprodukt (FOSTER, Abb.1) kann nicht ausschließlich als 1:3-Assoziat gedeutet werden, andernfalls sollten in der Abbildung keine Überschneidungen auftreten. Wie bereits erwähnt, zeigten unsere Untersuchungen die sekundäre Bildung von mehreren Produkten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren nicht reproduzierbar zu messen und hängen stark von geringen Verunreinigungen

der Lösungsmittel und der Komponenten ab, was auch von MILLER und WYNNE-JONES¹⁹ im Falle des Cyclohexylamins gefunden wurde. Die von FOSTER verwendete Methode nach JOB²⁹ ermöglicht bei mehreren gekoppelten Gleichgewichten keine eindeutige Bestimmung der in der Lösung vorliegenden Assoziante. Die bei der Wechselwirkung von T mit Methylamin in $CHCl_3$ (20 Minuten nach Mischen) (FOSTER, Abb. 4) vorliegenden Assoziante können nicht ausschließlich die Zusammensetzung 3 : 1 haben. Dafür sind die optischen Dichten bei kleinen Aminkonzentrationen zu groß. Es müßte nach der von uns angenommenen Reaktionsdeutung (1) neben $TA-A_2H_3^+$ auch $TA-AH_2^+$ vorliegen; eventuell sind die Meßresultate auch schon wesentlich durch Sekundärreaktionen überlagert. Eine genauere Nachrechnung ist leider nicht möglich, da die Meßdaten aus den veröffentlichten Kurven nur mit größeren Fehlern ermittelt werden können. Von MILLER und WYNNE-JONES wurde weiterhin über IR-Messungen berichtet, die eine Abnahme der NH -Valenzschwingung 3300 cm^{-1} des Diäthylamins bei T -Zusatz zeigten. Dieses bestätigt die Deutung der Reaktion nach (1). Die von ihnen ermittelten 1 : 1-Gleichgewichte in Äthanol stehen im Widerspruch zu unseren Messungen. Nach unseren Untersuchungen dürften die Produkte im wesentlichen die Ionen TA^- und AH_2^+ nach Gleichgewicht (1) sein, eventuell ist auch das Lösungsmittel wesentlich an den protolytischen Reaktionen beteiligt. Der von MILLER und WYNNE-JONES angenommene EDA-Komplex in Lösungsmitteln mit kleiner DK ist sicherlich kein EDA-Komplex, denn ein solcher würde nicht im sichtbaren Bereich absorbieren (III, 8), sondern es muß sich um Ionenpaare $TA-AH_2^+$ oder $TA-A_2H_3^+$ handeln. Weitere Aussagen sind nicht möglich, da leider keine experimentellen Daten angegeben wurden.

Die Reaktion von tertiären Aminen mit T , die qualitativ der Reaktion der sekundären Amine sehr ähnlich ist, wird von uns weiter untersucht. Bei der Wechselwirkung tertiärer Amine mit T stellt sich praktisch momentan das Gleichgewicht (53) einer EDA-Komplexbildung ein. In einer auch bei Raumtemperatur relativ langsamen Reaktion bildet sich dann ein Ammoniumion und ein Anion, das aus T und einem Aminrest besteht. Dieses Anion besitzt ein Absorptionsspektrum, welches dem Spektrum von TP^- usw. (Tab. 9) sehr ähnlich ist. Alle bisher vorliegenden experimentellen Befunde über die Reaktion tertiärer Amine mit T lassen sich nur unter der Annahme

²⁹ P. JOB, Compt. rend. 180 (1925) 928; Ann. Chimie 9 (1928) 113; 6 (1936) 97.

einer Protonenabspaltung von einem *C*-Atom des Amins und Ausbildung einer *C*—*C*-Bindung zwischen dem Aminrest und *T* deuten. Darüber wird in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden.

VI. Experimentelle Einzelheiten

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde eine Quarzszelle mit drei konzentrischen Platinzylindern und der Zellkonstante $C = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Das Quarzgefäß wurde in eine Umlaufapparatur, ähnlich wie bei KORTÜM und WILSKI³⁰, mittels zweier Schläufe eingeschaltet und vom kreisenden Lösungsmittel, Acetonitril, durchspült. Die Messung der Leitfähigkeiten erfolgte mit einer Meßbrücke der Wiss.-Techn. Werkstätten, Weilheim/Obb.

Für die Messungen der optischen Absorption im sichtbaren und UV-Gebiet wurde ein BECKMAN-Spektralphotometer, Modell DU, verwendet. Die Schichtdicken der verwendeten Quarzküvetten wurden relativ zu der 1 cm-Küvette, die geometrisch gemessen war, durch Absorptionsmessungen bestimmt (5,00, 1,00, 0,205, 0,0546, 0,0111 cm).

Für die Messung der optischen Absorption im IR-Gebiet wurde ein Leitz-IR-Spektrograph mit *NaCl*-Prisma verwendet. Zur Bestimmung des IR-Absorptionsspektrums des Assoziats von Ammoniak mit *T* wurden 2 mg *T* mit 1 g *KBr* im Vibrator verteilt. In einer Hochvakuumapparatur wurde auf dieses feine Pulver ein Überschuß von Ammoniak aufkondensiert, wobei sich das Pulver intensiv rotbraun färbte. Nach Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks wurde sehr schnell unter gleichzeitiger Entlüftung eine Tablette gepreßt, die während der Dauer der Messung unverändert blieb.

Für die gaschromatographische Analyse der elektrolytisch erzeugten Gase wurde ein Perkin-Elmer-Gas-Fraktometer, Type 116, mit der Säule J (Molekularsieb 5 Å) bei Raumtemperatur verwendet. Als Trägergas diente Helium oder Stickstoff ($p = 0,2 \text{ atü}$).

Die Lösungen wurden in der Leitfähigkeitszelle oder in Quarzgefäßen durch Einwaage von Lösungsmittel und Komponenten angesetzt. Die Konzentrationen in mol/l wurden mittels der Dichte, die für verdünnte Lösungen gleich der des Lösungsmittels genommen und für konzentrierte Lösungen bestimmt wurde, berechnet. Für das Einwiegen der Amine und Ansetzen der Lösungen wurden kleine Gefäße entwickelt, die eine Berührung der Flüssigkeiten mit der Luft weitgehend ausschlossen.

Acetonitril. Das nach den üblichen Methoden³¹ vorgereinigte Acetonitril besaß noch eine starke Lichtabsorption bei 37 bis $40 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Durch Destillation über eine 4 m lange Kolonne, deren Mantel geheizt und die mit V2A Netzfüllkörper beschickt war, konnte diese Verunreinigung im Vorlauf abgetrennt werden. Zur weiteren Reinigung wurde das Acetonitril in die Umlaufapparatur der Leitfähigkeitszelle gegeben. Ein Umlauf über P_2O_5 brachte keine ausreichende

³⁰ G. KORTÜM und H. WILSKI, Z. physik. Chem. **202** (1953) 35.

³¹ K. V. KOCH, J. Chem. Soc. [London] **1927** 647; P. WALDEN und E. J. BIRR, Z. physik. Chem. Abt. A **144** (1928) 269.

Abnahme der Eigenleitfähigkeit; während der Destillation ging P_2O_5 mit über. Daher wurde das Reinigungsmittel, $CaCl_2$, CaO gemischt mit Al_2O_3 und Al_2O_3 in einem Adsorptionsrohr im Rücklauf, vom Lösungsmittel durchspült. Der Grenzwert der Leitfähigkeit stellt sich nach etwa einem Tag ein und schwankte von 10^{-8} bis $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$. Acetonitrol dieser Reinheit zeigte nach Abschalten des Umlaufs nur eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit.

Piperidin. Piperidin (Merck puriss.) wurde nach Wasserdampfdestillation, Trocknen mit KOH und fraktionierter Destillation in eine Umlaufapparatur über KOH gegeben, $Kp = 106^\circ C$.

s-Trinitrobenzol. s-Trinitrobenzol (Fluka purum) wurde wiederholt aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle und aus CCl_4 umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert. $Fp = 123^\circ C$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Nickel- und Kupferfilmen von 100 bis 2000 Å Schichtdicke

Von

R. SUHRMANN, G. WEDLER, H.-G. WILKE und G. REUSMANN

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. April 1960)

Die Deutung der experimentellen Befunde bei der Chemisorption von Gasen an dünnen aufgedampften Metallfilmen kann wesentlich gefördert werden, wenn die Struktur dieser Filme bekannt ist. Es liegen zwar derartige Untersuchungen vor^{1,2}; sie wurden aber an Filmen von über 1000 Å Schichtdicke vorgenommen und stimmen in ihren Ergebnissen nicht völlig überein. Um eigene Chemisorptionsergebnisse³ an Filmen von nur 100 Å Schichtdicke diskutieren zu können, erschien es daher notwendig, Strukturuntersuchungen an Metallfilmen vorzunehmen, die bei den von uns angewandten Aufdampfbedingungen hergestellt waren. Als Material dienten Nickel und Kupfer.

Experimentelles

Die Nickel- und Kupferfilme wurden im Hochvakuum auf Objektträgern aus Thüringer Glas bei 90°K kondensiert, dann auf Raumtemperatur erwärmt oder bei höherer Temperatur (100 bis 350°C) getempert. Anschließend brachte man den Träger in die Halterung eines Zählrohrgoniometers, das zu einer Philips-Diffraktometer-Einrichtung gehörte und an einen Gleichspannungs-Feinstruktur-Röntgenapparat Müller Mikro 111 angeschlossen war.

¹ O. BEECK, *Advances in Catalysis* II 1950, S. 151.

² W. M. H. SACHTLER, G. DORGELO and W. VAN DER KNAAP, *J. Chim. physique* **51** (1954) 491.

³ Z. B. R. SUHRMANN, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60** (1956) 804; R. SUHRMANN und G. WEDLER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **63** (1959) 748; R. SUHRMANN, Y. MIZUSHIMA, A. HERMANN und G. WEDLER, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **20** (1959) 332.

Bei den Untersuchungen der Nickelfilme wurde eine Kupferröhre verwendet mit $i = 22$ mA und $U = 44$ kV; bei den Kupferversuchen eine Kobaltröhre mit $i = 10$ mA und $U = 34$ kV. Die $K\beta$ -Strahlung wurde durch ein Nickel- bzw. ein Eisenfilter geschwächt.

Die Aufnahme der Beugungsdiagramme erfolgte bei großen Intensitäten durch Mittelwertsmessung (Registrierung), bei kleinen Intensitäten, die sich bei der *Registrierung* nicht aus dem Untergrund hervorhoben, durch punktweise Messung mit Impulsvorwahl. Einen Vergleich zwischen den Ergebnissen beider

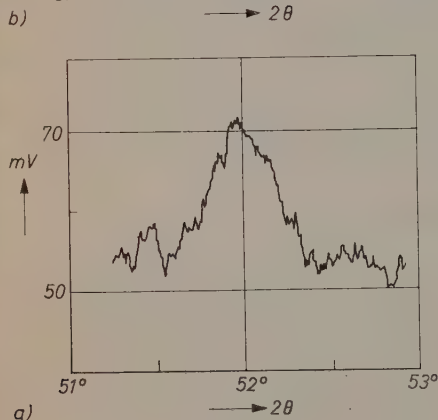
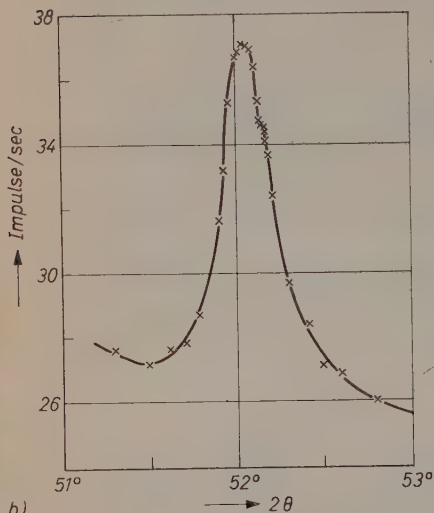


Abb. 1

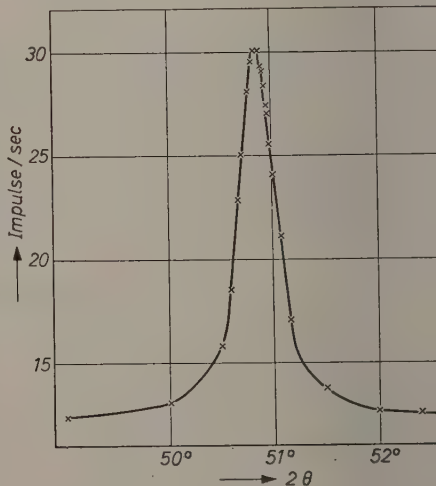


Abb. 2

Abb. 1. Vergleich von Registrierung (a) und punktweiser Messung (b); Ni-Film 800 Å, getempert bei 200 bis 250°C; Reflex {200}

Abb. 2. {111}-Reflex eines Kupferfilms von 100 Å Schichtdicke nach Temperung bei 150 bis 200°C, punktweise Messung

Meßmethoden zeigt Abb. 1. Bei Impulsvorwahl wurde die zur Zählung von 12800 Impulsen benötigte Zeit automatisch gestoppt. Die genaue

Lage des Maximums wurde durch näher beieinander liegende Meßpunkte mit einer Vorwahl von 25 600 Impulsen ermittelt. Die Winkeleinstellung erfolgte hierbei von Hand aus. Mit dieser Methode gelingt es, die Reflexe von Filmen bis zu 100 Å Schichtdicke zu vermessen. In Abb. 2 ist als Beispiel der Reflex {111} eines Cu-Films von 100 Å Schichtdicke dargestellt. Ähnlich günstige Ergebnisse mit Hilfe der Impulsvorwahl erzielte MÖLLER⁴ bei der Röntgen-Spektralanalyse von Oxydhäuten.

Die als Filmträger dienenden Glasplatten wurden vor dem Einbringen ins Vakuum mit Chromschwefelsäure und destilliertem Wasser gereinigt und danach gleichzeitig mit der Vakuumapparatur gründlich ausgeheizt*. Die Schichtdicke ermittelte man kolorimetrisch nach dem Auflösen des Films.

Die Auswertung der Beugungskurven nach der BRAGGSchen Gleichung und der für kubische Kristallsysteme geltenden Beziehung zwischen dem Abstand d der Gitterebenen, der Gitterkonstanten a und den MILLERSchen Indices hkl erfolgte nach der Gleichung

$$a = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta},$$

wobei für die Wellenlänge im Fall der Kupferröhre der Wert $\lambda = 1,54051$ ($K\alpha_1$) bei den höher indizierten Reflexen und $\lambda = 1,54178$ ($K\alpha$) bei den niedrig indizierten Reflexen (sofern sie sich nicht in α_1 und α_2 auflösen ließen), eingesetzt wurden. Im Fall der Kobaltröhre hatte λ die Werte 1,78892 ($K\alpha_1$) bzw. 1,79278 ($K\alpha_2$); θ ist der Glanzwinkel. An den so erhaltenen Werten für a brachte man die für kubische Kristalle geltende Brechungskorrektur

$$a_{\text{kor}} = a_{\text{beob}} \cdot (1 + \delta)$$

an⁵. δ hat den Wert

$$\delta = \varrho \cdot \frac{Z}{A} \cdot 2,71 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^2,$$

wobei ϱ die Dichte des Präparats, Z die Ordnungszahl und A das Atomgewicht von Nickel bzw. Kupfer bedeuten.

* Noch unveröffentlichte, elektronenmikroskopische Untersuchungen ergaben, daß die Struktur von Glasoberflächen stark von der Vorbehandlung abhängt. Mit Chromschwefelsäure vorbehandelte Oberflächen erwiesen sich als besonders homogen.

⁴ H. MÖLLER in „Anwendung der Röntgenbeugungsmethoden und der Röntgenspektroskopie für die qualitative und quantitative Analyse“, herausgegeben von der C. H. F. Müller AG, Hamburg, 1959.

⁵ A. J. C. WILSON, Proc. Cambridge philos. Soc. **36** (1940) 485.

Berechnet man die Gitterkonstante jeweils für die verschiedenen Beugungsmaxima, so ergibt sich, daß a mit steigendem θ zunimmt infolge der durch horizontale und vertikale Divergenz der Röntgenstrahlen und ihre endliche Eindringtiefe bedingten Linienverschiebung. Aus diesem Grunde extrapoliert man den a -Wert der Metallpulver gegen $\cos^2 \theta = 0^{6,7}$. Da bei den aufgedampften Filmen die höchst-indizierten Reflexe für eine exakte Bestimmung des Maximums zu schwach sind, *mittelte* man in diesem Fall die a -Werte, jedoch ohne Berücksichtigung der $\{111\}$ - und $\{200\}$ -Reflexe.

Versuchsergebnisse

a) Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Schichtdicke

Um die apparative Anordnung zu prüfen, nahm man zunächst die Beugungsdiagramme von Nickel- und Kupferpulver auf und berechnete in der oben angegebenen Weise mittels der einzelnen Reflexe die

Tabelle 1. *Reflexe, Glanzwinkel θ , korrigierte Gitterkonstante a und Linienintensität ($\{111\}$ -Reflex = 100%) für Nickel- und Kupferpulver; berechnet für $K\alpha_1$ -Strahlung*

Reflex	Nickel			Kupfer		
	θ in Grad	a in Å	Intens.	θ in Grad	a in Å	Intens.
111	22,26	3,5220	100,0	25,40	3,6119	100,0
200	25,93	3,5231	52,4	29,68	3,6128	47,0
220	38,20	3,5231	27,6	44,43	3,6140	26,4
311	46,47	3,5236	28,9	55,17	3,6141	42,9
222	49,23	3,5233	8,9	59,02	3,6141	13,6
400	60,97	3,5238	5,2	—	—	—
331	72,33	3,5237	27,0	—	—	—
420	77,85	3,5237	36,2	—	—	—

Gitterkonstante a . Die Werte sind in Tab. 1 für Nickel und Kupfer enthalten. Die Extrapolation dieser Werte gegen $\cos^2 \theta = 0$ ergab für Nickel: $a = 3,5238_6$ Å [Literaturwerte: $3,5239_4$ Å⁸; $3,5238_9$ Å⁹; $3,5238$ Å¹⁰], für Kupfer: $a = 3,6146_8$ Å [Literaturwert: $3,6149$ Å¹⁰].

⁶ A. J. C. WILSON, J. sci. Instruments **27** (1950) 321.

⁷ J. N. EASTERBROOK, Brit. J. appl. Physics **3** (1952) 349.

⁸ E. R. JETTE and F. FOOTE, J. chem. Physics **3** (1935) 605.

⁹ H. WEYERER, Z. angew. Physik **8** (1956) 202, 297, 553.

¹⁰ K. SAGEL, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

Tab.2 enthält die aus den experimentellen Daten gewonnenen Gitterkonstanten der bei 90°K aufgedampften und bei 100°C getemperten Filme sowie die gemittelten Werte \bar{a} . Sowohl bei den Nickel- als auch bei den Kupferfilmen verringert sich \bar{a} mit abnehmender

Tabelle 2. Reflexe, Glanzwinkel θ , korrigierte Gitterkonstante a und Linienintensität ($\{111\}$ -Reflex = 100%) für Nickel- und Kupferfilme der mittleren Schichtdicke d in Å; berechnet für $K\alpha_1$ -Strahlung

Reflex	Nickel			Kupfer		
	θ in Grad	a in Å	Intens.	θ in Grad	a in Å	Intens.
	$d = 2150$ Å			$d = 600$ Å		
111	22,27	3,5204	100,0	25,40	3,6119	100,0
200	25,97	3,5179	19,1	29,71	3,6096	3,0
220	38,23	3,5207	2,7	44,43	3,6140	—
311	46,52	3,5207	4,1	55,22	3,6119	1,1
222	49,26	3,5217	4,8	59,05	3,6129	5,5
331	72,45	3,5214	—	—	—	—
Mittelwert \bar{a} =	3,5211			3,6129		
	$d = 800$ Å			$d = 500$ Å		
111	22,31	3,5144	100,0	25,41	3,6106	100,0
200	26,04	3,5092	13,0	29,73	3,6074	43,2
220	38,27	3,5175	2,8	44,47	3,6122	2,3
311	46,57	3,5178	2,7	55,23	3,6114	6,2
222	49,31	3,5190	3,7	59,08	3,6117	4,6
Mittelwert \bar{a} =	3,5181			3,6118		
	$d = 700$ Å			$d = 100$ Å		
111	22,31	3,5144	100,0	25,42	3,6092	100,0
200	26,04	3,5092	23,0	29,74	3,6063	29,6
220	38,30	3,5152	6,7	44,48	3,6108	6,3
311	46,60	3,5161	5,9	55,35	3,6063	4,5
222	49,37	3,5159	5,2	59,25	3,6055	7,1
Mittelwert \bar{a} =	3,5157 Å			3,6074 Å		
	$d = 250$ Å					
111	22,32	3,5130	100,0			
200	26,02	3,5118	51,3			
220	38,33	3,5129	—			
311	46,65	3,5132	1,4			
222	49,40	3,5143	1,2			
Mittelwert \bar{a} =	3,5135 Å					

Schichtdicke. Diese Erscheinung kann nicht durch Stapelfehler im Gitteraufbau erklärt werden, da die Verschiebung der Beugungsmaxima bei allen Reflexen im gleichen Sinne auftritt und mit zunehmendem θ ansteigt*. Bei Stapelfehlern sollten Verschiebungen

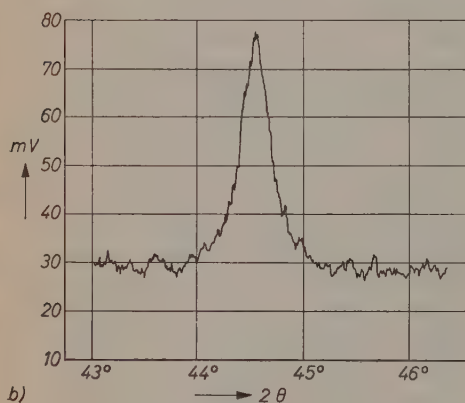
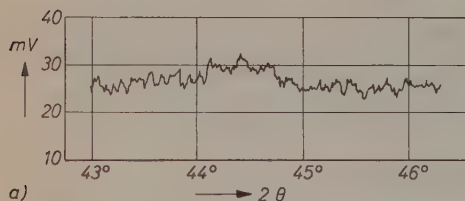


Abb. 3. Registriertes Beugungsdiagramm des $\{111\}$ -Reflexes eines Ni-Film von 700 Å Schichtdicke vor (a) und nach (b) Temperung bei 100°C

einstellt¹⁴. Die röntgenographische Untersuchung ergibt nun, daß der Ordnungszustand eines bei 90°C aufgedampften Nickelfilms von etwa 700 Å Schichtdicke nach Temperung bei Raumtemperatur noch so gering ist, daß sich bei der Mittelwertsmessung der $\{111\}$ -Reflex kaum

* Systematische Fehler werden durch die Reihenfolge der Versuche mit verschiedenen Schichtdicken ausgeschlossen.

¹¹ M. S. PATTERSON, J. appl. Physics 23 (1952) 805.

¹² B. E. WARREN und E. P. WAREKOIS, Acta metallurgica 3 (1955) 473.

¹³ F. W. C. BOSWELL, Proc. phys. Soc. Sect. A 64 (1951) 465.

¹⁴ R. SUHRMANN und H. SCHNACKENBERG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47 (1941) 277.

sowohl nach kleineren als auch nach größeren Winkeln auftreten^{11,12}.

Eine Deutung der gefundenen Gitterkontraktion bei sehr dünnen Metallfilmen ist zur Zeit nicht möglich. Bei aufgedampften Alkalihalogenid-, Gold- und Wismut-Filmen beobachtete BOSWELL¹³ durch Elektronenbeugung ebenfalls eine solche Erscheinung.

b) Temperungseinfluß auf Kristallitgröße und Intensität der einzelnen Reflexe

Die Abnahme des elektrischen Widerstandes von Metallfilmen, die bei 90°C aufgedampft und bei steigenden Temperaturen getempert wurden, zeigt, daß sich bei jeder Temperungstemperatur ein bestimmter Ordnungszustand

aus dem Untergrund abhebt (Abb.3a), obwohl dieser Reflex im kristallinen Material am deutlichsten hervortritt.

Wurde der gleiche Film jedoch bei 100°C eine Stunde lang getempert, so war ein scharfer $\{111\}$ -Reflex zu beobachten (Abb.3b)¹⁵.

Der Temperungseinfluß auf Dicke der Kristallite und Intensität der einzelnen Reflexe ist in Tab.3 dargestellt. Die Kristallitdicke berechnete man aus der Linienverbreiterung nach einem von JONES¹⁶ angegebenen Verfahren. Ein Vergleich der dritten und der vierten Spalte in Tab.3 zeigt, daß ein bei Raumtemperatur aufgedampfter,

Tabelle 3. *Einfluß der Temperung auf Dicke der Kristallite und Intensität der Reflexe von Nickelfilmen. $\{200\} + \{311\}$ = Summe der Reflexintensitäten bezogen auf $\{111\} = 100\%$*

Temperungs- temperatur in Grad C	Aufdampf- temperatur in Grad K	mittlere Filmdicke in Å	mittlere Kristallitdicke in Å	$\{200\} + \{311\}$ in %
25°	298°	670	240	40
150 bis 200°	90°	700	650	30
150 bis 200°	90°	2150	2500	25
200 bis 250°	90°	800	760	15
300 bis 350°	90°	460	1130	10

nicht getempertter Film eine wesentlich kleinere Kristallitdicke besitzt als der Filmdicke entspricht. Werden die Filme bei 90°K aufgedampft und bei 150 bis 250°C eine Stunde lang getempert, so entspricht die Kristallitdicke der Filmdicke. Bei dem letzten in Tab.3 dargestellten Versuch, bei dem die Temperungstemperatur 300 bis 350°C betrug, sind die Kristallite dicker als die *mittlere* Filmdicke. Einzelne größere Kristallite müssen also bei der Temperung aus dem Film herausgewachsen sein.

Von Interesse ist ein Vergleich der Intensitäten der einzelnen Reflexe. Dabei ist zu beachten, daß bei der vorliegenden Goniometeranordnung nur die Reflexion an solchen Kristallebenen gemessen werden kann, die parallel der Unterlage verlaufen. Bei statistischer

¹⁵ Vgl. auch R. SUHRMANN and G. WEDLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 746.

¹⁶ F. W. JONES, Proc. Roy. Soc. [London] **166** (1938) 16. Siehe auch H. P. KLUG and C. E. ALEXANDER, X-ray Diffraction Procedures, New York 1954.

Verteilung der Kristallite sollte das Intensitätsverhältnis das gleiche sein wie bei einem Pulverdiagramm, Vergleicht man die in Tab. 2 angegebenen Intensitäten bei den Filmen mit den in Tab. 1 angegebenen bei den Pulvern erhaltenen, so erkennt man, daß bei den Filmen sämtliche Reflexe relativ zum $\{111\}$ -Reflex schwächer sind. Der $\{111\}$ -Reflex tritt somit bei den Filmen verstärkt auf.

Um den Einfluß der Temperungstemperatur auf die Intensität der Reflexe deutlich zu machen, ist in Tab. 3 die Summe der relativen Intensitäten der $\{200\}$ - und $\{311\}$ -Reflexe (die bei allen Filmen sauber vermessen werden konnten) angegeben. Die Intensität des $\{111\}$ -Reflexes ist dabei gleich 100% gesetzt worden. Man erkennt deutlich, daß mit zunehmender Temperungstemperatur, unabhängig von der Filmdicke, die Summe der Intensitäten der $\{200\}$ - und $\{311\}$ -Reflexe abnimmt.

Messungen in der Reaktionszone von Wasserstoff—Sauerstoff- und Methan—Sauerstoff-Flammen

Von

U. BONNE, Th. GREWER und H. GG. WAGNER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 12 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 24. März 1960)

Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, flache Flammen bei niedrigen Drucken (etwa 1 bis 20 Torr) zu untersuchen. Bei so niedrigen Drucken wird die Reaktionszone der Flammen einige Zentimeter dick, und man kann mit geeigneten Methoden Temperatur- und Konzentrationsprofile der in guter Näherung „eindimensionalen“ Flammen bestimmen. Messungen der OH -Absorptionsspektren von H_2-O_2 - und CH_4-O_2 -Flammen ergaben die OH -Konzentrationsprofile und die Temperaturprofile der Flammen. Messungen der Flammentemperatur mit einem geheizten Thermoelement ergaben befriedigende Übereinstimmung mit der spektroskopisch ermittelten Temperatur. Zusammen mit der OH -Konzentration wurde die relative OH -Emission der Flammen gemessen.

Der Mechanismus der Bildung von angeregten OH -Radikalen in Flammen wird diskutiert.

Zur Untersuchung der Kinetik schnell verlaufender Gasreaktionen bei höheren Temperaturen eignen sich neben Stoßwellen- und Detonationsexperimenten auch Messungen an Flammen. Messungen der Flammengeschwindigkeit allein genügen dazu nicht. Um reaktionskinetische Aussagen zu gewinnen, muß man die Struktur der Flammenzone untersuchen, d. h. man muß den Verlauf der für die Flamme charakteristischen Größen — Konzentrationen und Temperatur — durch die Flamme hindurch messen, Konzentrations- und Temperatur-„Profile“.

Die Methoden zur Messung der Konzentrations- und Temperaturprofile müssen den folgenden Anforderungen genügen:

1. Die Messung soll die Flamme möglichst wenig beeinflussen. Diese Voraussetzung wird am besten von optischen Methoden erfüllt. Besonders zur Bestimmung von Radikalkonzentrationen sind optische Methoden vorzuziehen.

2. Die Flamme muß möglichst genau „eindimensional“ sein, d. h. die Eigenschaften der Flamme dürfen nur von einer Ortskoordinate abhängen. Am besten sind daher flache Flammen geeignet.

3. Die Reaktionszone muß so dick sein, daß man in ihr in verschiedenen Höhen Messungen ausführen kann. Das erreicht man dadurch, daß man bei hinreichend niedrigem Druck arbeitet, denn die Dicke der Reaktionszone ist ungefähr umgekehrt proportional zum Druck.

In einer kurzen Mitteilung¹ wurde bereits über die Messung des *OH*-Konzentrationsprofils und des Temperaturprofils von Knallgasflammen aus dem Absorptionsspektrum von *OH* ($^2\Pi-^2\Sigma$ -Übergang) berichtet. Im folgenden sollen experimentelle Einzelheiten und weitere Meßergebnisse mitgeteilt werden, insbesondere über Temperaturmessungen in Flammen mit einem Thermoelement und über den Vergleich zwischen Emission und Konzentration der *OH*-Radikale in Wasserstoff—Sauerstoff- und Methan—Sauerstoff-Flammen.

Versuchsordnung

a) *Brenner für flache Flammen* (Abb. 1). Als Brenner wurde ein Messingrohr von 30 cm Länge und 11,5 cm Durchmesser benutzt. Das von unten in das Rohr durch eine enge Öffnung eintretende Gasgemisch strömt zunächst gegen ein Prallblech und dann durch Füllkörper aus Drahtnetz und durch zwei feinmaschige Messingnetze (15 Maschen/mm²), wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit über den Brennerquerschnitt erzeugt wird. Am oberen Ende des Brenners befindet sich als „Flammenhalter“ ein 5 mm dickes Messinggitter, das aus Streifen von 1 mm Stärke zusammengesetzt ist. Der Brennerrand ist mit einem Kühlmantel versehen. Es wurde auch ein weiterer Brenner (19,5 cm Durchmesser) konstruiert, der aber wegen der begrenzten Pumpenleistung nur bei relativ niedrigen Flammengeschwindigkeiten verwendet werden konnte.

Der Brenner befindet sich in einem 70 cm hohen Vakuumbehälter aus 4 mm-Eisenblech mit quadratischer Grundfläche 30 × 30 cm. Der

¹ TH. GREWER und H. Gg. WAGNER, Z. physik. Chem. Neue Folge 20 (1959) 371.

Behälter hat an zwei gegenüberliegenden Seiten in Höhe der Brennermündung Flansche für Fenster aus Quarzglas (Herasil Heraeus, 8 cm Durchmesser). An eine dritte Seitenfläche kann ein Thermoelement oder eine Sonde zur Entnahme von Gasproben angeflanscht werden. An der vierten Seitenfläche ist, in einem Metallschliff drehbar, ein Glühdraht für die Zündung der Flamme angebracht. Alle Flansche wurden mit Gummiplatten abgedichtet.

Etwa 10 cm über dem Brenner ist zur Stabilisierung der Flamme eine wassergekühlte Aluminiumplatte angebracht, die mit einer Reihe im Kreis angeordneter Bohrungen versehen ist. Es erwies sich aus Versuchen, daß eine solche Anordnung für die Stabilisierung einer flachen Flamme am günstigsten ist (siehe auch FRIEDMAN²). Man erhält so keine völlig frei brennende Flamme, hat aber dafür den Vorteil, daß man durch Veränderung der Randbedingungen die Flamme in gewünschter Weise beeinflussen kann. Das Brennergehäuse ist durch eine wassergekühlte Rohrleitung und einen Tombakschlauch mit einer rotierenden Ölpumpe Leybold S 360 verbunden. Die hohe Saugleistung dieser Pumpe, 360 m³/h, reicht im vorliegenden Brenner (104 cm² Querschnitt) zur Aufrechterhaltung einer Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases von etwa 10 m/sec aus.

Druck und Strömungsgeschwindigkeiten wurden durch Nadelventile und ein Hochvakuum-Eckventil (Leybold) eingestellt. Der Druck wurde mit einem mit Formamid gefüllten Flüssigkeitsmanometer gemessen, dessen

² R. FRIEDMAN and E. BURKE, J. Chem. Physics 22 (1954) 824.

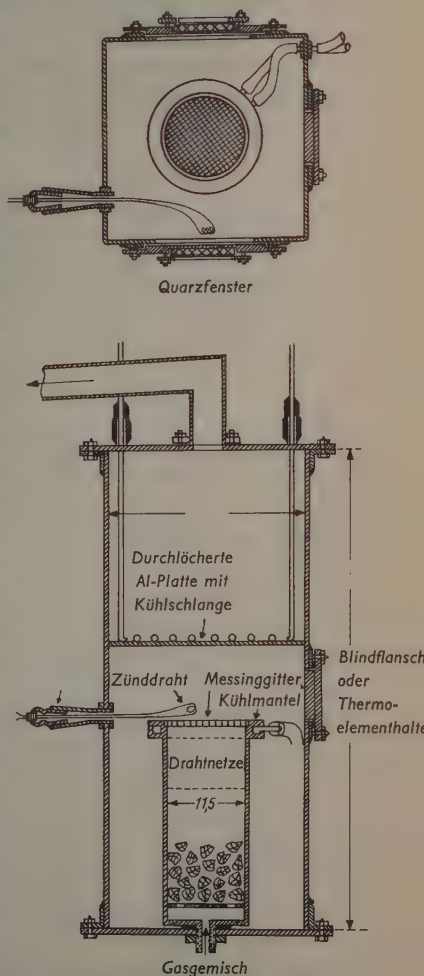


Abb. 1. Brenner für flache Flammen

einer Schenkel dauernd ausgepumpt wurde. Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden mit Kapillarströmungsmessern gemessen. Die verwendeten Gase (Wasserstoff, Methan, Sauerstoff) wurden käuflichen Gasflaschen entnommen.

b) *Die optische Anordnung.* Die Spektren wurden mit einem photoelektrisch registrierenden Gitterspektrometer von LEEDS und NORTHRUP aufgenommen. Dieses Instrument enthält ein Plangitter (BAUSCH und LOMB, 90 000 Linien) in Ebert-Anordnung. Als Hintergrund für die Absorptionsmessungen diente eine Xenon-Hochdrucklampe XBO 162 von Osram, die mit Gleichstrom (8 bis 10 A) aus einer Batterie gespeist wurde.

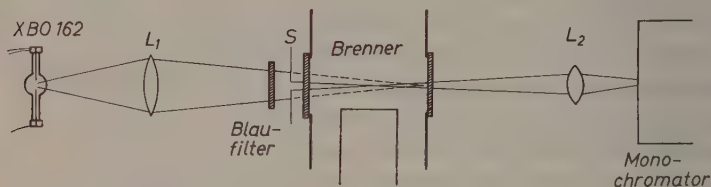


Abb. 2. Optische Anordnung, schematisch

Abb. 2 zeigt den Strahlengang. Die Quarzlinse L_1 erzeugt ein Bild der Lichtquelle hinter dem Brenner, die Linse L_2 (Quarz- LiF -Achromat) bildet L_1 auf den Spalt des Monochromators ab. Es erwies sich als günstig, nicht die Lichtquelle, sondern die Kondensorlinse L_1 auf den Spektrometerspalt abzubilden, da der Lichtbogen der XBO 162 manchmal hin- und herspringt. Der 4 mm hohe Spalt S begrenzte die Höhe des die Flamme durchquerenden Lichtbündels auf maximal 5 mm (da das meiste Licht der XBO von einem relativ kleinen Brennfleck ausgestrahlt wird, ist ein großer Teil der Lichtintensität auf einen im Mittel 3 mm dicken Kern des Lichtbündels konzentriert). Später wurde die Höhe des Lichtbündels auf weniger als 2 mm reduziert. Das Blaufilter (Schott UG 11) dient zur Ausfilterung des sichtbaren Lichtes, dessen 1. Ordnung im Monochromator mit der benutzten 2. Ordnung des ultravioletten Lichtes zusammenfällt. Die Lichtquelle mit der Linse L_1 und das Spektrometer mit der Linse L_2 befinden sich je auf einem POHLSchen Tisch. Durch Verstellen der Höhe der POHLSchen Tische kann der Lichtstrahl auf jede Höhe in der Flamme eingestellt werden. Eingangs- und Ausgangsspalt des Monochromators wurden so gewählt, daß die Apparatebreite 0,08 bis 0,14 Å betrug.

Man kann leicht abschätzen, daß die Ablenkung des Lichtstrahls durch Schliereffekte in der Flamme so gering ist, daß sie die Messung nicht beeinflußt.

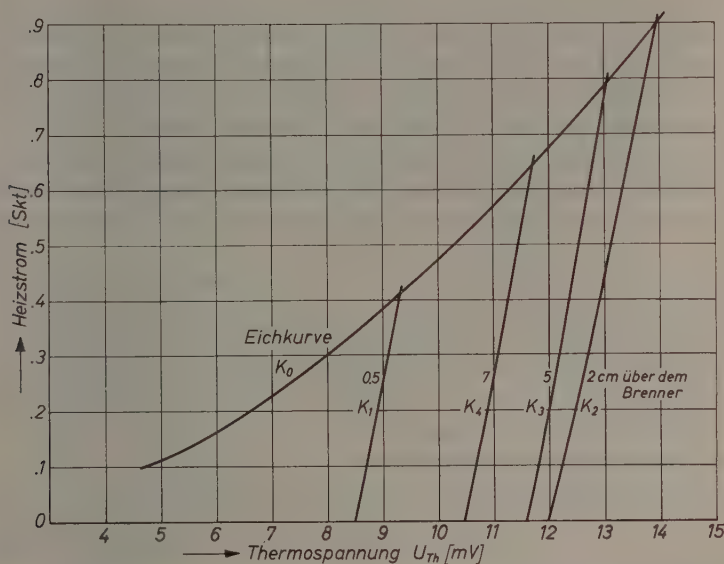


Abb. 3. Zur Messung der Flammentemperatur mit einem geheizten Thermoelement. Stöchiometrische CH_4-O_2 -Flamme bei 8 Torr

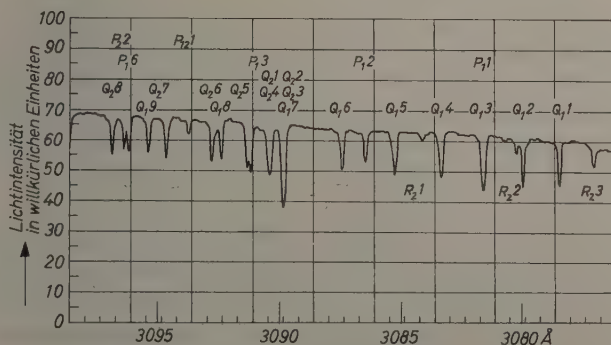


Abb. 4. Ausschnitt aus einem OH -Absorptionsspektrogramm. H_2-O_2 stöchiometrisch bei 8 Torr, Flammengeschwindigkeit $A = 3,8$ m/sec, 40 mm über dem Brenner. Registriergeschwindigkeit 5 Å/min, Papiergeschwindigkeit 2 Zoll/min

Die Emissionsmessungen wurden teilweise zusammen mit den Absorptionsmessungen vorgenommen, ohne Änderung der optischen Anordnung. Oberhalb der Reaktionszone war jedoch die Leuchtdichte der Flamme sehr gering, so daß die registrierte Emission relativ zum Rauschen des registrierenden Sekundärelektronenvervielfachers zu schwach war. Durch Drehung des Flammenbildes um 90° mit Hilfe von 3 *Al*-Spiegeln konnte die Lichtstärke der Anordnung erhöht und die Höhe des Lichtbündels wesentlich vermindert werden, so daß die Spektren der Flamme in allen Höhen mit guter räumlicher Auflösung registriert wurden. Zur Messung der Gesamtemission einer Schwingungsbande in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner wurden Eingangs- und Ausgangsspalt weit geöffnet (0,5 bis 1 mm).

Abb. 4 zeigt ein Beispiel eines *OH*-Absorptionsspektrogramms.

c) *Thermoelement zur Messung der Flammentemperatur.* Es war wünschenswert, die aus den Absorptionsspektren bestimmte Temperatur durch Messungen mit einem Thermoelement zu überprüfen. Bei der Messung von Flammentemperaturen mit einem Thermoelement ist darauf zu achten, daß

1. das Thermoelement die Flamme nicht beeinflußt,
2. daß das Thermoelement nicht durch Strahlung und Wärmeleitung im Draht gekühlt wird,
3. daß die Rekombination von Radikalen am Thermoelement möglichst verhindert wird.

Daher wurde ein Thermoelement benutzt, das zur Unterdrückung der Radikalrekombinationen mit einer Quarzkapillare überzogen war und zur Kompensation der Strahlungsverluste mit Wechselstrom geheizt wurde, wodurch auch eine thermische Beeinflussung der Flamme ausgeschaltet wurde. Da die Flammenzone sehr ausgedehnt war, brauchte das Thermoelement nicht besonders dünn zu sein.

Das Thermoelement wurde aus 0,1 mm starkem *Pt*- und *Pt—Rh*-Draht in einer Flamme zusammengeschweißt und in eine dünnwandige Quarzkapillare von 0,2 mm Außendurchmesser geschoben. Die Quarzkapillare wurde vorher mit verdünnter Flußsäure behandelt, wodurch nach LINNETT³ die Aktivität der Oberfläche noch verringert wird. Das Thermoelement wurde mit 800-Hz Wechselstrom geheizt; zum Schutze

³ J. W. LINNETT and D. G. H. MARSDEN, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 234 (1956) 489.

des Galvanometers dienten ein parallelgeschalteter Kondensator und eine in Serie geschaltete Drossel.

Die elektrische Kompensation der Strahlungsverluste bei Thermoelementen geht zurück auf NERNST und BERKENBUSCH⁴. Um zu erfahren, welche Heizleistung dem Draht zuzuführen ist, mißt man zunächst die Temperatur in Abhängigkeit von der Heizleistung im Vakuum (Kurve K_0 in Abb. 3). Wiederholt man diesen Meßvorgang in der Flamme, so erhält man Kurven $K_1, K_2 \dots$, an deren Schnittpunkt mit K_0 man die Flammentemperatur ablesen kann, da hier wie bei der Eichmessung im Vakuum die Wärmeleitungsverluste verschwinden, d. h. der Draht hat die gleiche Temperatur wie die Umgebung.

Das Thermoelement wurde mit einem Tombakbalg von 8 cm Durchmesser am Seitenflansch des Brennergehäuses beweglich angebracht, so daß an jeder Stelle der Flamme die Temperatur gemessen werden konnte.

Die Auswertung der Absorptionsspektren

Schickt man Licht der Wellenlänge λ mit der Intensität I_λ^0 durch ein absorbierendes Medium mit der Schichtdicke d , so ist die Intensität des austretenden Lichtes

$$I_\lambda = I_\lambda^0 e^{-kd} \quad (1)$$

Dabei gilt für eine Spektrallinie mit der Wellenlänge λ_0 und der Oszillatorenstärke f_{mn}

$$\int kd\lambda = \frac{\pi e^2 \lambda_0^2}{m c^2} N_n f_{mn} \quad (2)$$

(N_n = Konzentration der Moleküle im Zustand n [cm^{-3}]; e, m = Elektronenladung bzw. -masse, c = Lichtgeschwindigkeit). Die Gesamtabsorption für eine Linie

$$W_\lambda = \int \frac{I_\lambda^0 - I_\lambda}{I_\lambda^0} d\lambda \quad (3)$$

ist unabhängig vom Auflösungsvermögen des Spektrometers. Für optisch dünne Schichten ($kd \ll 1$) ist W_λ proportional der Konzentration N_n . Bei unseren Messungen konnte nicht mit optisch dünner Schicht gerechnet werden. Da aber praktisch reine Dopplerverbreiterung vorlag, war die Auswertung trotzdem relativ einfach. Die Druckverbreiterung Δ_p beträgt beim ${}^2H-2\Sigma$ -Übergang von OH bei 1 at und

⁴ F. BERKENBUSCH, Wied. Ann. **67** (1899) 649.

2600°K nach CARRINGTON⁵ 0,002 Å, auf unsere Versuchsbedingungen ($p \approx 0,01$ at, $T \approx 1000^\circ\text{K}$) nach der Formel $\Delta_p \sim p/\sqrt{T}$ umgerechnet also nur $3 \cdot 10^{-5}$ Å, und kann neben der Dopplerbreite

$$\Delta_D = \frac{2}{c} \sqrt{\frac{RT}{M}} \lambda_0 \approx 0,02 \text{ Å}$$

vernachlässigt werden.

Der Absorptionskoeffizient k läßt sich daher durch eine GAUSS-Funktion darstellen

$$k = C \exp - \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\frac{1}{2} \Delta_0} \right)^2 = C e^{-v^2} \quad (4)$$

mit

$$C = \frac{2 \sqrt{\pi} e^2 \lambda_0^2}{m c^2} \frac{N_n f_{nn}}{\Delta_D}, \quad v = 2 \frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta_D}, \quad (5)$$

und die Gesamtabsorption für eine Linie wird

$$\begin{aligned} W_\lambda &= \int (1 - e^{-k\lambda}) d\lambda = \int \{1 - \exp(-C e^{-v^2})\} d\lambda \\ &= \frac{\Delta_D}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \{1 - \exp(-C e^{-v^2})\} dv. \end{aligned} \quad (6)$$

Man kann den Integranden in eine Reihe entwickeln und gliedweise integrieren:

$$\frac{W_\lambda}{\Delta_D} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} C \left\{ 1 - \frac{C}{2! \sqrt{2}} + \frac{C^2}{3! \sqrt{3}} - \frac{C^3}{4! \sqrt{4}} \pm \dots \right\} \quad (7)$$

(siehe z. B. UNSÖLD⁶). Die Reihe konvergiert gut für $C < 3$.

Wenn die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade im Gleichgewicht sind, besteht zwischen N_n und der gesamten Konzentration der OH-Radikale im Grundzustand N_{OH} die Beziehung

$$N_n = N_{OH} \frac{(2J+1) \exp(-E_n/RT)}{Z_{rv}} \quad (8)$$

(J = Rotationsquantenzahl, Z_{rv} = Zustandssumme für Rotation und Schwingung, E_n = Energie des Niveaus n).

⁵ T. CARRINGTON, J. chem. Physics **31** (1959) 1243.

⁶ A. UNSÖLD, „Physik der Sternatmosphären“, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955, S. 290.

Die Oszillatorenstärken f_{mn} sind für einige Linien des $O-O$ -Überganges von OH von OLDENBERG und RIEKE⁷ gemessen und später von DWYER und OLDENBERG⁸ korrigiert worden. Neuere Messungen von CARRINGTON⁵ bestätigen die OLDENBERGSchen Werte. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten P_{mn} und die Energien E_n sind von DIEKE und CROSSWHITE⁹ tabelliert worden. Zwischen den OLDENBERGSchen f_{mn} und den P_{mn} besteht der Zusammenhang

$$f_{mn} = 3,07 \cdot 10^{-4} P_{mn} / (2J + 1).$$

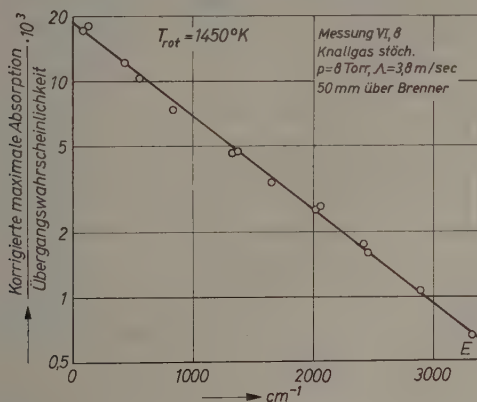


Abb. 5. Beispiel einer Temperaturbestimmung aus der OH -Absorption. Ordinate: Korrigierte maximale Absorption $\cdot 10^3$ / Übergangswahrscheinlichkeit

Die Absorptionsspektren wurden folgendermaßen ausgewertet: Die Größe W_λ wird für mehrere freistehende Linien aus dem Spektrogramm entnommen als Produkt aus Apparatebreite und Höhe der Linien (die registrierten Linien waren in guter Näherung Dreiecke). Aus Gl. (7) erhält man C , indem man die zu einer angenommenen Temperatur gehörende Dopplerbreite Δ_D einsetzt [es wurde eine graphische Darstellung $W_\lambda / \Delta_D = f(C)$ benutzt]. $\ln(C/P_{mn})$ gegen E_n aufgetragen ergibt, wenn die Rotationsfreiheitsgrade von OH im Gleichgewicht sind, eine Gerade, aus deren Anstieg man die Rotationstemperatur ermittelt. Wenn diese Temperatur nicht mit der

⁷ O. OLDENBERG and F. F. RIEKE, J. chem. Physics 6 (1938) 439.

⁸ R. DWYER and O. OLDENBERG, J. chem. Physics 12 (1944) 351.

⁹ G. H. DIEKE and H. M. CROSSWHITE, „The Ultraviolet Bands of OH “, Bumblebee Report No. 87, John Hopkins Univ. 1955.

vorher angenommenen übereinstimmt, muß das Verfahren wiederholt werden. Abb. 5 zeigt ein Beispiel einer solchen Temperaturbestimmung. Die Gerade stellt gleichzeitig eine geeignete Mittelung über die verschiedenen Spektrallinien dar. Ein Punkt in der Mitte der Geraden dient zur Bestimmung der OH -Konzentration nach Gl. (5) und (8).

Einige Ergebnisse und Diskussion

Die Arbeitsbedingungen werden gut charakterisiert durch die Abb. 6 und 7. Aus Abb. 6 geht die Dicke der Leuchtzone δ von CH_4-O_2 -Flammen und ihr Abstand von der Brennerplatte hervor. Man sieht

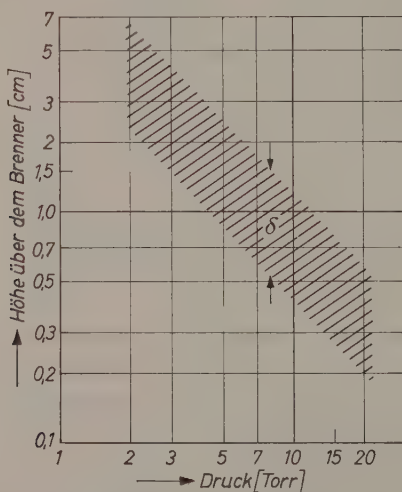


Abb. 6. Höhe über dem Brenner und Dicke der Leuchtzone δ einer stöchiometrischen CH_4-O_2 -Flamme bei konstantem Durchsatz ($132 \text{ cm}^3/\text{sec}$ bei 750 Torr und 22°C) in Abhängigkeit vom Druck

aus der logarithmischen Darstellung, daß δ sich etwa wie $\frac{1}{p}$ ändert. Wie stark die Flamme durch Randstörungen beeinflusst wird, ist aus Abb. 7 ersichtlich. Die Messung des Temperaturverlaufs quer durch die Flamme, mit dem Thermoelement gemessen, zeigt, daß in einer Höhe von 1,3 cm über dem Brenner die Temperatur in einem weiten Bereich ziemlich konstant ist, während in 6 cm Höhe sich schon ein relativ starker Temperaturabfall zum Rand hin bemerkbar macht.

Temperatur- und OH -Konzentrationsprofile von H_2-O_2 - und CH_4-O_2 -Flammen sind in Abb. 8 und 9 wiedergegeben. Die Messungen an den CH_4-O_2 -Flammen wurden bei verschiedenen Drucken, aber konstantem Durchsatz, d. h. bei verschiedener Flammengeschwindigkeit ausgeführt. Man sieht, daß die Kurven im wesentlichen ähnlich

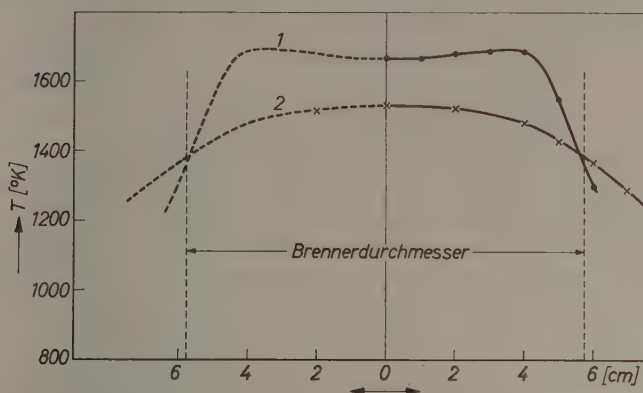


Abb. 7. Temperaturverlauf quer durch eine stöchiometrische CH_4-O_2 -Flamme ($p = 8$ Torr, $A = 1,2$ m/sec) in zwei verschiedenen Höhen: 1. 1,3 cm über dem Brenner, 2. 6 cm über dem Brenner

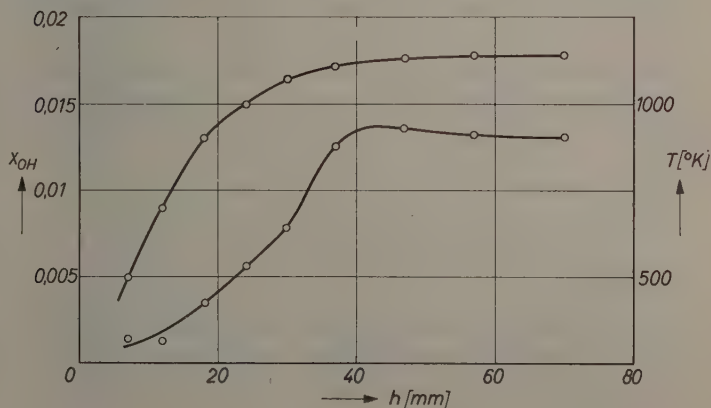


Abb. 8. OH -Molenbruch und Temperatur in einer stöchiometrischen H_2-O_2 -Flamme in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner. $p = 5$ Torr, $A = 2,25$ m/sec

verlaufen. Die OH -Konzentration geht über ein Maximum, das mit fallendem Druck zu größerer Höhe wandert. Die maximale OH -Konzentration steigt mit zunehmender Flammengeschwindigkeit an, ebenso die Flammentemperatur. Wie zu erwarten, macht sich die Kühlung der Flamme durch den Brenner um so stärker bemerkbar, je

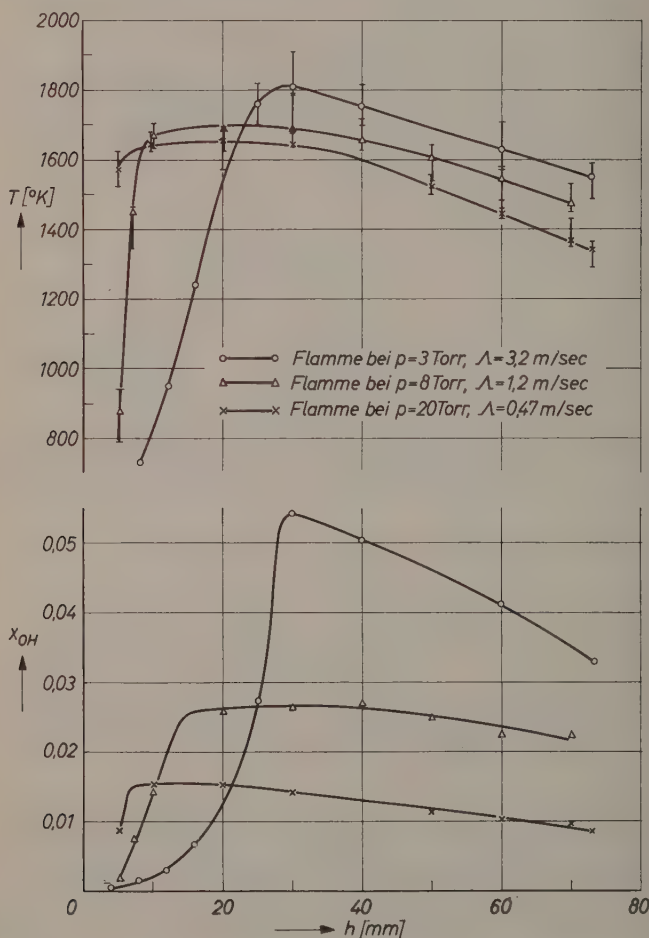


Abb. 9. OH -Molenbruch und Temperatur in stöchiometrischen CH_4 - O_2 -Flammen bei drei verschiedenen Drucken in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner. Konstanter Durchsatz $132 \text{ cm}^3/\text{sec}$ bei 750 Torr und $22^{\circ}C$

näher die Reaktionszone auf der Brennerplatte sitzt. Der Temperaturabfall hinter der Reaktionszone ist ebenfalls ein Abkühlungseffekt.

Der Anstieg der Radikalkonzentration, der für die reaktionskinetische Deutung besonders interessant ist, kann am besten aus der Kurve für CH_4-O_2 bei 3 Torr und der für H_2-O_2 bei 5 Torr entnommen werden. Um die OH -Bildungsgeschwindigkeit R_{OH} (Mol/cm³sec) zu erhalten, muß man den gemessenen OH -Konzentrationsverlauf in die Kontinuitätsgleichung einsetzen, die, in Molenbrüchen geschrieben, folgende Form hat:

$$m_{OH}R_{OH} = A\varrho_0 \frac{dx_{OH}}{dz} - \frac{d}{dz} \varrho D_{OH} \frac{dx_{OH}}{dz}$$

(m_{OH} = OH Molekulargewicht, A = Flammengeschwindigkeit, ϱ = Dichte, ϱ_0 = Dichte des Frischgases, D_{OH} = Diffusionskoeffizient, z = Höhe über dem Brenner), d. h. man erhält die OH -Bildungsgeschwindigkeit als Differenz zwischen einem Strömungsglied und einem Diffusionsglied. Aus Abb. 8 (H_2-O_2 -Flamme bei 5 Torr) erhält man z. B. in einer Höhe von 2 cm über dem Brenner mit einem abgeschätzten Diffusionskoeffizienten $D_{OH} = 60 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (was einem Diffusionskoeffizienten bei Normaldruck von $0,4 \text{ cm}^2/\text{sec}$ entspricht)

$$R_{OH} = (2,1 - 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ Mol/cm}^3 \text{ sec} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/cm}^3 \text{ sec}.$$

Das Diffusionsglied ist hier also nicht vernachlässigbar gegen die OH -Bildungsgeschwindigkeit. Das dürfte in besonderem Maße auch für H -Atome der Fall sein, die einen wesentlich höheren Diffusionskoeffizienten haben. In der Hauptreaktionszone der H_2-O_2 -Flamme (d. h. im Bereich des starken Anstiegs der Radikalkonzentration) sind folgende Reaktionen sehr wichtig (JOST¹⁰, LEWIS und v. ELBE¹¹):

1. $H + O_2 \rightarrow OH + O$
2. $O + H_2 \rightarrow OH + H$
3. $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H.$

Dieser Reaktionsmechanismus ergibt bei homogener Reaktion einen exponentiellen Anstieg der OH -Konzentration, wobei unter anderem die Geschwindigkeitskonstante der langsamsten Verzweigungsreaktion im Exponenten steht. In der Flamme sind die Verhältnisse durch das

¹⁰ W. JOST, „Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen“, Berlin 1939.

¹¹ B. LEWIS and G. v. ELBE, „Combustion, Flames, and Explosions of Gases“, Cambridge 1951.

Mitwirken der Diffusion wesentlich komplizierter. Die Messung eines einzigen Konzentrationsprofils reicht noch nicht aus zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten. Die Messung weiterer Konzentrationsprofile sowohl von Radikalen als auch von stabilen Produkten ist aber bereits in Angriff genommen.

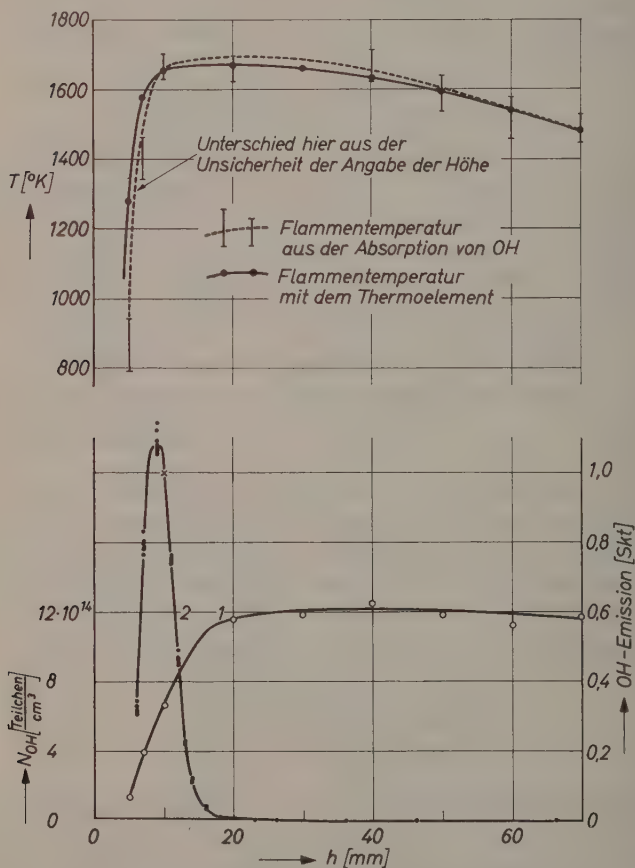


Abb. 10. Oben: Temperaturverlauf in einer stöchiometrischen $\text{CH}_4\text{--O}_2$ -Flamme ($p = 8$ Torr, $A = 1,2$ m/sec), spektroskopisch und mit dem Thermoelement gemessen. Unten: In der gleichen Flamme: Kurve 1: Konzentrationsprofil von OH im Grundzustand, Kurve 2: Relative Intensität der OH-Emission (einige Linien des 0, 0-Übergangs)

Ergebnisse der gleichzeitigen Messung der Temperatur, der OH -Konzentration und der relativen OH -Emission in einer Methan-Sauerstoff-Flamme sind in Abb. 10 wiedergegeben: Die Temperatur wurde hier mit zwei Methoden gemessen: Spektroskopisch (OH -Absorption) und mit dem oben beschriebenen Thermoelement. Die Übereinstimmung war gut. Die Emission wurde jeweils für mehrere Linien der $O-O$ -Bande gemessen.

Es ist schon länger bekannt, daß die OH -Emission von Kohlenwasserstoff-Flammen in einer dünnen Leuchtzone sehr stark ist und dahinter sehr schnell abnimmt (GAYDON¹², WOHL¹³). Aus den vorliegenden Messungen kann man nun einwandfrei entnehmen, daß das Maximum der OH -Emission nicht mit dem der OH -Konzentration zusammenfällt, sondern mit dem Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit (die hier durch die Bildungsgeschwindigkeit von nicht angeregtem OH charakterisiert wird). Die OH -Emission ist ungefähr proportional zur OH -Bildungsgeschwindigkeit. Die OH -Emission gibt die relative Konzentration der angeregten OH -Radikale (OH^* , $^2\Sigma^+$) und damit auch die relative Bildungsgeschwindigkeit von OH^* an, denn die Lebensdauer von OH^* ist sehr kurz. Während die Strahlungslebensdauer von OH

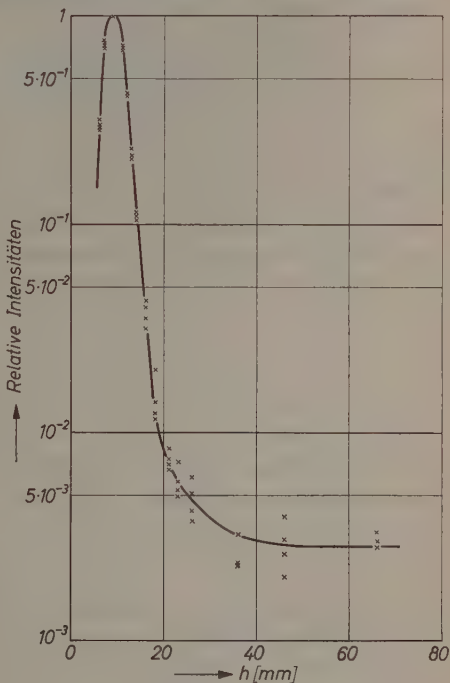


Abb. 11. OH -Emission in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner, in logarithmischem Maßstab. (Die maximale Intensität wurde gleich 1 gesetzt.) Gleiche Flamme wie in Abb. 10

¹² A. G. GAYDON, „Spectroscopy of Flames“, London 1957.

¹³ K. WOHL and F. WELTY, 5. Symposium on Combustion, New York 1955, S. 746.

nach OLDENBERG⁷ $6 \cdot 10^{-7}$ sec beträgt, haben BROIDA¹⁴ und CARRINGTON¹⁵ aus Fluoreszenzmessungen eine kleinere „Stoßlebensdauer“ gefunden, auf unsere Versuchsbedingungen umgerechnet etwa $2 \cdot 10^{-8}$ sec. Da aber nach BROIDA fast jeder Stoß zur Desaktivierung führt, ist eine Einstellung des Gleichgewichtes in den Rotationsfreiheitsgraden von OH^* unwahrscheinlich. Ähnliche Diagramme wie Abb. 5 ergeben Abweichung von einer Geraden und eine mittlere „Rotations-temperatur“ zwischen 2500 und 5000 °K.

Aus Abb. 11, in der der Verlauf der OH -Emission in der gleichen Flamme logarithmisch aufgetragen ist, kann man entnehmen, daß die Konzentration von OH^* im Maximum etwa 10^3 mal so groß ist wie hinter der Reaktionszone. Die OH -Konzentration beträgt hier 10^{15} Teilchen/cm³. Nimmt man an, daß hinter der Reaktionszone OH^* im thermischen Gleichgewicht vorliegt, so kann man die hier vorhandene OH^* -Konzentration abschätzen (Anregungsenergie 97 Kcal, $T \approx 1500$ °K):

$$(N_{OH^*})_{\text{Gleichgewicht}} \approx N_{OH} e^{-\frac{97000}{RT}} \approx 10^{15} e^{-32} \text{ Teilchen/cm}^3 \\ \approx 10 \text{ Teilchen/cm}^3.$$

Im Emissionsmaximum wäre dann $N_{OH^*} \approx 10^4$ Teilchen/cm³.

Die Bildungsgeschwindigkeit R_{OH^*} von OH^* ist annähernd gleich der Desaktivierungsgeschwindigkeit:

$$R_{OH^*}^{\text{Max}} = N_{OH^*} / \text{Lebensdauer} \approx \frac{10^4}{2 \cdot 10^{-8}} \text{ Teilchen/cm}^3 \text{sec} \\ = 5 \cdot 10^{11} \text{ Teilchen/cm}^3 \text{sec}.$$

Die Bildungsgeschwindigkeit von OH im Grundzustand kann man aus Abb. 10 entnehmen:

$$R_{OH_{\text{Max}}} \approx A \frac{dN_{OH}}{dz} \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ Teilchen/cm}^3 \text{sec}.$$

Das bedeutet, daß ungefähr der 10^6 te Teil der OH -Radikale über den angeregten Zustand gebildet wird.

Die gleichen Messungen an einer H_2 - O_2 -Flamme [Abb. 12; die Emission wurde mit weitem Spektrometerspalt registriert und über die gesamte (0,0) bzw. (2,1)-Bande integriert] ergaben ein qualitativ ähnliches Bild: Das Maximum der OH -Emission liegt auch hier im Gebiet des starken Anstiegs der OH -Konzentration. Die OH -Emission

¹⁴ H. P. BROIDA and T. CARRINGTON, J. chem. Physics **23** (1955) 2202.

¹⁵ T. CARRINGTON, J. chem. Physics **30** (1959) 1087.

ist aber im Maximum nur etwa doppelt so stark wie hinter der Hauptreaktionszone. Daraus ergibt sich, daß auch bei H_2-O_2 -Flammen die OH -Emission im wesentlichen nicht thermischen Ursprungs ist, daß aber die Bildung von $OH(^2\Sigma)$ nach einem anderen Mechanismus erfolgt als in CH_4-O_2 -Flammen. Das Maximum der (2,1)-Bande liegt etwa 1 cm hinter dem der (0,0)-Bande.

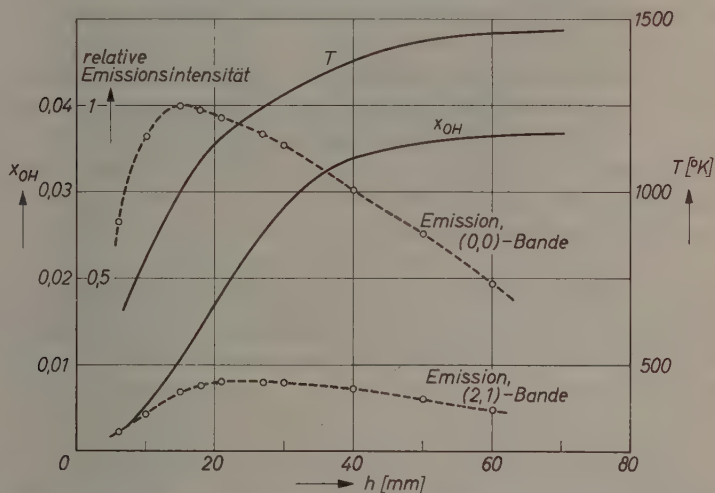
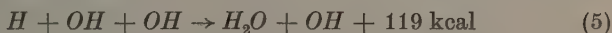


Abb. 12. Temperatur, OH -Molenbruch und OH -Emission (relative Gesamtintensität der Banden 0,0 und 2,1) in einer stöchiometrischen H_2-O_2 -Flamme in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner. $p = 8$ Torr, $A = 3,8$ m/sec.

Nach GAYDON kommt für die Bildung von $OH(^2\Sigma)$ in Kohlenwasserstoff-Flammen hauptsächlich die Reaktion



in Frage. Sie liefert genügend Energie für die elektronische Anregung von OH und die beobachtete starke Schwingungs- und Rotationsanregung. Für die Bildung von $OH(^2\Sigma)$ in H_2-O_2 -Flammen schlägt KASKAN¹⁷ Dreierstoßreaktionen vor wie



¹⁶ A. G. GAYDON and H. G. WOLFARD, 4. Symposium on Combustion, Baltimore 1953, S. 211.

¹⁷ W. E. KASKAN, J. chem. Physics **31** (1959) 944.

Diese Reaktionen wurden auch schon von KONDRATJEW (zitiert bei JOST¹⁰) diskutiert. Aus seinen Messungen der OH -Konzentration und -Emission hinter der Reaktionszone von $H_2-O_2-N_2$ -Flammen schließt KASKAN, daß unter seinen Versuchsbedingungen wahrscheinlich Reaktion (5) für die Bildung von OH ($^2\Sigma$) verantwortlich ist. Bei unseren Versuchsbedingungen dürfte Reaktion (5) kaum für die Bildung von OH^* in der Reaktionszone in Frage kommen, denn sie ist 2. Ordnung in (OH) und müßte daher ein OH -Emissionsmaximum in der Nähe des OH -Konzentrationsmaximums ergeben, da nicht anzunehmen ist, daß das Maximum der H -Konzentration wesentlich vor dem der OH -Konzentration liegt. Auch die Entstehung von OH^* durch andere Radikalrekombinationsreaktionen, z. B. durch die einfache Rekombination $H + O + M \rightarrow OH + M$, würde nicht gut zu unseren Meßergebnissen passen, dagegen wäre die Bildung von OH^* nach Reaktion (6) mit unseren Messungen vielleicht vereinbar. Die Verschiebung des Maximums der Intensität der (2,1)-Bande gegenüber dem der (0,0)-Bande ist verständlich, wenn man bedenkt, daß OH ($^2\Sigma, v = 2$) auch durch Präassoziation von H und O entstehen kann (GAYDON¹⁸).

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. JOST herzlich für sein förderndes Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

¹⁸ A. G. GAYDON and H. G. WOLFHARD, Proc. Roy. Soc. [London] 208 (1951) 63.

Über das Assoziationsverhalten stellungsisomerer *n*-Alkanoxime*

Von

G. GEISELER und J. FRUWERT**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig
und Organische Abteilung der Leuna-Werke

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. Dezember 1959)

Es wurde das Assoziationsverhalten der vier sich vom *n*-Octan ableitenden Oxime in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel untersucht. Aus der Konzentrationsabhängigkeit des Maximalextinktionskoeffizienten der freien OH-Valenzbande bei 3610 cm^{-1} folgt, daß im Bereich von 0,01 bis 0,3 Mol/Liter die MECKE-KEMPTER-Gleichung $K_{MK} = \alpha \cdot c / (1 - \sqrt{\alpha})$ nicht befolgt wird und somit Kettenassoziate praktisch ausgeschlossen sind. Durch graphische Integration der $\epsilon_0^{-1}/\epsilon_e \cdot c$ -Kurven nach der Methode von KREUZER wurden für die Temperaturen 30, 40 und 50°C die mittleren Zähligkeiten bestimmt. Sie nehmen mit steigender Temperatur ab und werden größer, wenn die Oximgruppe vom Ende der Kohlenstoffkette nach der Mitte wandert. Die nach Extrapolations- und Näherungsverfahren ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_{12} und K_{13} für die Bildung der dimeren und trimeren Assoziate gemäß $2A \rightleftharpoons A_2$ und $3A \rightleftharpoons A_3$ ergaben Werte, die beim Übergang vom endständigen Oxim zum Octanon-4-oxim abnehmen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsisochore $\partial \ln K_{1n} / \partial T = W_{1n} / RT^2$ folgt, daß die molare Anlagerungswärme für das Zweierassoziat vom Aldoxim bis zum Octanon-4-oxim von 7,0 bis 12,8 kcal wächst, hingegen für das Dreierassoziat von 6,4 auf 5,2 kcal abfällt. Je weiter also die Oximgruppe zur Molekelmitte wandert, um so größer wird die Neigung zur Bildung von Dimeren gegenüber Trimeren. Höhere Assoziate sind aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften isomerer *n*-Alkanderivate von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kette interessierte das Assoziationsverhalten stellungsisomerer geradkettiger Oxime.

* Vorgetragen am 9. 9. 59 auf dem Meeting on Molecular Spectroscopy in Bologna.

** Auszug aus der Dissertation JOHANNA FRUWERT, Univ. Leipzig 1959.

Wie bereits aus einer größeren Zahl älterer Arbeiten¹ hervorgeht, sind die Oxime zum Teil stärker assoziiert als die Alkohole, Phenole oder Carbonsäuren, jedoch in gleicher Weise wie auch sie durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen wird gefolgert, daß die Übermolekeln aus dimeren und trimeren Ringassoziaten bestehen und die $(OH \cdots N)$ -Brücke dominiert. In einer neueren, sehr sorgfältigen infrarotspektroskopischen Untersuchung konnten vor einiger Zeit CALIFANO und LÜTTKE² zeigen, daß bei den Oximen im Gegensatz zu den Alkoholen das MECKE-KEMPTER-Grenzgesetz³ gültig ist und somit höherzählige Kettenassoziate ausgebildet werden. Die Bildung dieser Assoziate führen sie auf den bifunktionellen Assoziationscharakter der Oxime zurück, demzufolge die Assoziation simultan und etwa gleichrangig durch Ausbildung von $(OH \cdots O)$ - und $(OH \cdots N)$ -Brücken erfolgt. Zur Beantwortung der Frage über den Einfluß der Stellung der Oximgruppe auf das Assoziationsverhalten wählten wir unter Berücksichtigung der bisherigen Kenntnisse als Modellsubstanzen die isomeren, sich vom *n*-Octan ableitenden Oxime, einmal, weil die C_8 -Kette schon eine genügende Länge besitzt, um den Einfluß der Stellung erkennen zu lassen, zum anderen noch nicht zu groß ist und damit ermöglicht, die wie erwartet nur geringen Unterschiede in den Meßergebnissen genügend genau zu erfassen. Die Untersuchungen erfolgten in Anlehnung an CALIFANO und LÜTTKE infrarot-spektroskopisch, da auf diese Weise die Konzentration der Einermolekeln im Gegensatz zu den sonst üblichen Methoden absolut bestimmt werden kann. Ergänzende kryoskopische Messungen bestätigten die spektroskopischen und fügten sich gut in das Gesamtbild ein.

¹ G. E. HILBERT, S. B. HENDRICKS, O. R. WULF and U. LIDDEL, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 548, 1491; A. M. BUSWELL, W. H. RODEBUSCH and M. F. ROY, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2444; M. M. DAVIES and G. B. B. SUTHERLAND, J. chem. Physics **6** (1938) 755; M. M. DAVIES, J. chem. Physics **16** (1948) 267; J. GOUBEAU und J. FROMME, Z. anorg. Chem. **258** (1949) 18; T. K. BIERLEIN and E. C. LINGAFELTER, Acta Crystallogr. [London] **4** (1951) 450; C. M. CAUGHLAN, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 1180; R. C. VOTER, C. V. BANKS, V. A. FASSEL and P. W. KEHRES, Analytic. Chem. **23** (1951) 1730; J. R. QUINAN and S. E. WIBERLEY, J. chem. Physics **21** (1953) 1896; R. M. HASZELDINE and J. JANDER, J. chem. Soc. [London] **1954**, 691; R. E. NIGHTINGALE and E. L. WAGNER, J. chem. Physics **22** (1954) 203.

² S. CALIFANO und W. LÜTTKE, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 240; **6** (1956) 80.

³ H. KEMPTER und R. MECKE, Z. physik. Chem., Abt. B **46** (1940) 229.

I. Experimentelles

Die Herstellung der für die Untersuchung benötigten Substanzen ist bereits an anderer Stelle beschrieben worden⁴. Mit besonderer Sorgfalt erfolgte ihre Reinigung. Das Aldoxim wurde so oft aus destilliertem Petroläther umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant blieb. Die rohen Ketoxime wurden über eine 60 cm-Füllkörperkolonne i.V. fraktioniert, die konstant siedenden Hauptfraktionen mit verdünnter überschüssiger H_2SO_4 zersetzt, die Ketone durch Wasserdampfdestillation isoliert, darauf fraktioniert und wieder mit Hydroxylamin in die Oxime übergeführt. Die im Anschluß daran erfolgte Feinfraktionierung ergab völlig konstant siedende Substanzen. Die Kennzahlen der vier Isomeren sind in Tab.1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Physikalische Eigenschaften der vier isomeren Oxime*

Oxim	Siedepunkt		Schmelzpunkt °C	n_D^{20}
	°C	Torr		
Caprylaldoxim	91	3	56,6	—
Octanon-2-oxim	101	4	—	1,4511
Octanon-3-oxim	91	4	—	1,4517
Octanon-4-oxim	92	4	—	1,4504

Der als Lösungsmittel dienende Tetrachlorkohlenstoff wurde nach PESTEMER⁵ gereinigt und durch Zirkulation in der von MECKE und SCHUPP⁶ beschriebenen Umlaufdestillationsapparat getrocknet.

Spektroskopische Messungen

Für die Infrarotmessungen wurde das mit LiF -, $NaCl$ - und KBr -Prisma ausgestattete Doppelstrahlspektrometer UR-10 der Fa. Carl Zeiss, Jena, verwendet. Die spektrale Spaltbreite betrug 6 cm^{-1} im Meßbereich von 3500 bis 3100 cm^{-1} . Die in Anlehnung an FUNCK⁷ erbauten beheizbaren Küvetten hatten Schichtdicken von 638 bzw. $635\text{ }\mu$ und waren mit Thermoelementen versehen, wodurch mit Hilfe

⁴ F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. **91** (1957) 485.

⁵ M. PESTEMER, Angew. Chem. **63** (1951) 118.

⁶ R. MECKE und R. SCHUPP, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52** (1948) 54.

⁷ E. FUNCK, Optik **13** (1956) 524.

eines Temperaturschreibers während der gesamten Meßzeit eine einwandfreie Kontrolle der Temperaturkonstanz mit einer mittleren Abweichung von $\pm 0,5^\circ$ gewährleistet war. Als Heizflüssigkeit diente thermostatisiertes Wasser.

Um bei den Intensitätsmessungen der freien *OH*-Bande die umständliche und zeitraubende Bestimmung der Integralabsorption zu umgehen, wurde geprüft, ob das LAMBERT-BEERSche Gesetz in dem untersuchten Konzentrationsbereich gilt und demzufolge der Maximalextinktionskoeffizient als Intensitätsmaß verwendet werden kann. Ist die Halbwertsbreite einer freien Bande konzentrationsunabhängig, so herrscht Proportionalität zwischen der Integralabsorption und dem Maximalextinktionskoeffizienten. Dies trifft für die vier Isomeren zu. Somit ist der Maximalextinktionskoeffizient ein einwandfreies Maß für die Intensität.

Kryoskopische Messungen

Die kryoskopischen Messungen erfolgten mittels einer aus 6 einzelnen BECKMANN-Gefäßen bestehenden Apparatur. Die Meßgefäße waren hintereinander durch ein Tieftemperaturkühlsystem verbunden. Gekühlt wurde mit thermostatisiertem Aceton. Sämtliche Hubrührer hatten einen gemeinsamen mechanischen Antrieb. Auf diese Weise war es möglich, in kurzer Zeit eine große Zahl von Einzelmessungen zu machen und dabei den Unterkühlungsvorgang gut reproduzierbar zu gestalten, wodurch die Meßgenauigkeit auf $\pm 1,5\%$ gebracht werden konnte. Als Lösungsmittel diente aus Gründen der Vergleichbarkeit auch hier Tetrachlorkohlenstoff.

Für teilweise assoziierte Molekeln ist das kryoskopisch ermittelte Molekulargewicht M_n (Zahlenmittel) nicht identisch mit dem arithmetischen Mittel aus den Molekulargewichten \bar{M} aller Teilchen (Gewichtsmittel). M_n weicht von \bar{M} um so stärker ab, je größer die Molekulargewichtsbreite ist. Da sich die hier untersuchten Molekulargewichte nicht allzusehr voneinander unterscheiden, wurde \bar{M} gleich M_n gesetzt und der dadurch begangene kleine Fehler in Kauf genommen. Für die kryoskopische Konstante von Tetrachlorkohlenstoff wurde der Wert 29,8 eingesetzt. Definitionsgemäß ergibt sich dann die mittlere Zähligkeit zu: $f = \bar{M}/M$.

II. Versuchsergebnisse

In Abb. 1 sind die Infrarotspektren der isomeren Oxime im Bereich von 3800 bis 400 cm^{-1} wiedergegeben. Sie sind einander sehr ähnlich und zeigen nur geringfügige Unterschiede im Bereich der Gerüstschwingungen zwischen 1300 und 1000 cm^{-1} . Die breite, sich von

etwa 3500 bis 3100 cm^{-1} erstreckende Bande, die den assoziierten *OH*-Gruppen zuzuordnen ist, zeigt eine deutliche Aufspaltung mit Maxima bei 3250 und 3120 cm^{-1} . Es handelt sich hier entweder um

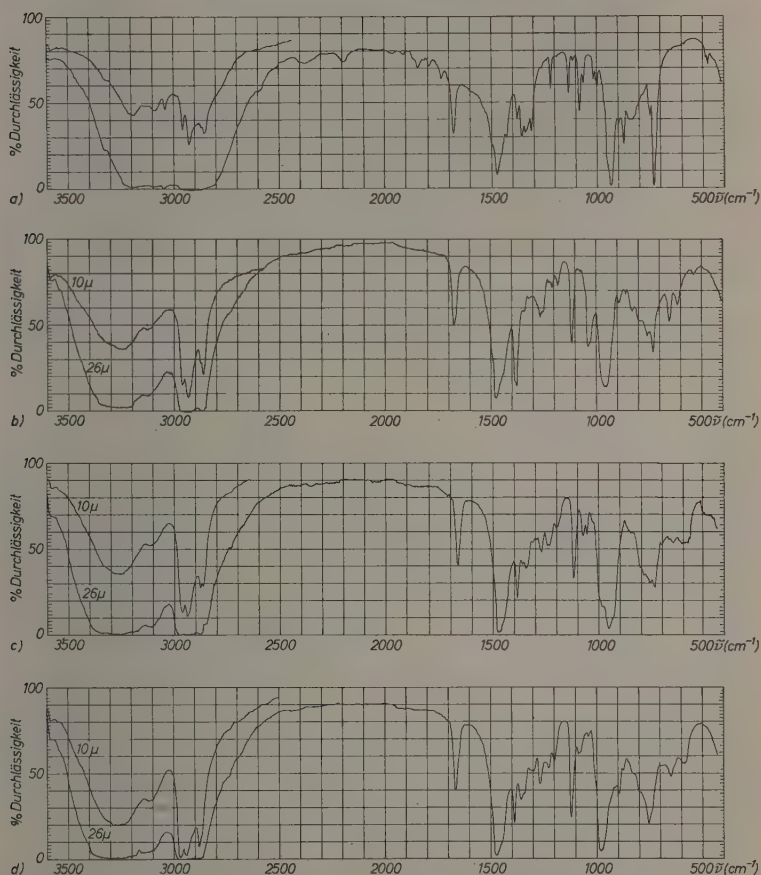


Abb. 1. Infrarotspektren der isomeren Oxime. a) Caprylaldoxim (in *KBr*); b) Octanon-2-oxim; c) Octanon-3-oxim; d) Octanon-4-oxim

die beiden Teilbanden von Ketten- und Ringassoziaten oder aber um die Banden der (*OH*.....*O*)- und der (*OH*.....*N*)-Brücken. Gegen die letztere Deutung hegen CALFANO und LÜTTKE Bedenken, jedoch fügt sich diese Auffassung, wie weiter unten noch gezeigt wird, besser

in das Gesamtbild der Assoziation ein als die erstere. Die Bande mit der niederen Wellenzahl glauben wir der $(OH \cdots N)$ -Brücke zuordnen zu können. Die gut ausgeprägte Bande bei 1670 cm^{-1} , die durch die CN -Valenzschwingung verursacht wird⁸, ist nicht lagekonstant und verschiebt sich vom Aldoxim bis zum 4-Oxim um etwa 20 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen. Eine gegenläufige Frequenzveränderung zeigt die intensive Bande zwischen 1000 und 900 cm^{-1} . Sie sei mit GOUBEAU und FROMME⁹ der NO -Valenzschwingung zugeordnet. Beim Aldoxim liegt sie bei 935 cm^{-1} und verschiebt sich bis zum 4-Oxim um etwa 45 bis 50 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen. Damit wird der Einfluß der Alkylreste auf die Oximgruppe genügend deutlich und läßt Unterschiede im Assoziationsverhalten der 4 Isomeren erwarten.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der quantitativen Messungen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur zusammengestellt.

Die für die Berechnung von $\alpha = \frac{\epsilon_c}{\epsilon_\infty}$ erforderlichen ϵ_∞ -Werte wurden durch Extrapolation der $\epsilon_c^{-1}/\epsilon_c \cdot c$ -Kurven bis $\epsilon_c \cdot c = 0$ bestimmt. Sie sind in der Tabelle gleichfalls mit aufgeführt. In welchem Maße die so ermittelten α -Werte insbesondere bei den höheren Konzentrationen infolge des Abweichens vom Grenzzustand idealer Lösungen korrigiert werden müssen, kann vorerst noch nicht beantwortet werden, da entsprechende Partialdampfdruckmessungen nicht vorgenommen worden sind. Da indessen der Molenbruch aller gemessenen Lösungen den Wert $0,04$ nicht übersteigt, PRIGOGINE und DESMYTER¹⁰ aber am Beispiel des Systems tert. Butylalkohol-Tetrachlorkohlenstoff fanden, daß bei vergleichbarem Molenbruch der spektroskopisch ermittelte α -Wert dem thermodynamischen ($f_A/f_B = \alpha$) praktisch gleicht, ist anzunehmen, daß die Verhältnisse hier ähnlich liegen. Eine genauere Überprüfung, vor allem im höheren Kon-

⁸ H. M. RANDALL, R. G. FOWLER, N. FUSON and J. R. DANGL, *Infrared determination of organic structure*. D. van Nostrand Co. New York 1949. A. PALM and H. WERBIN, *Canad. J. chem.* **31** (1953) 1004.

⁹ J. GOUBEAU und J. FROMME, *Z. anorg. Chem.* **258** (1949) 18.

¹⁰ J. PRIGOGINE and A. DESMYTER, *Trans. Faraday Soc.* **37** (1951) 1137; siehe auch J. PRIGOGINE, V. MATHOT und A. DESMYTER, *Bull. Soc. chim. Belgique* **58** (1949) 547.

Anmerkung: f_A und f_B Aktivitätskoeffizienten für eine verdünnte Lösung von A in B.

Tabelle 2. Maximale Extinktionskoeffizienten ϵ_e der freien OH-Valenzschwingungsbande in Abhängigkeit von der Molkonzentration *c* sowie die aus den Meßwerten ermittelten α - und f -Werte

30°			40°			50°					
c [Mol/l]	$\epsilon_e \cdot 10^{-3}$ [cm ² /Mol]	α	f	c [Mol/l]	$\epsilon_e \cdot 10^{-3}$ [cm ² /Mol]	α	f	c [Mol/l]	$\epsilon_e \cdot 10^{-3}$ [cm ² /Mol]	α	f
Caprylaldoxim											
0,0000	246,0										
0,0113	176,9	0,719	1,13	0,0100	199,8	0,812	1,10	0,0096	209,4	0,851	1,07
0,0294	136,1	0,553	1,28	0,0241	163,8	0,666	1,19	0,0211	190,3	0,774	1,15
0,0543	107,8	0,438	1,42	0,0431	139,0	0,566	1,28	0,0374	160,4	0,652	1,22
0,0880	90,8	0,369	1,51	0,0672	118,8	0,483	1,38	0,0574	138,3	0,563	1,30
0,129	77,6	0,316	1,59	0,0963	105,2	0,428	1,45	0,0810	123,2	0,502	1,35
0,178	67,3	0,274	1,63	0,132	91,2	0,370	1,52	0,108	110,4	0,448	1,40
0,237	59,2	0,241	1,70	0,173	80,7	0,328	1,57	0,143	98,7	0,402	1,48
0,307	51,8	0,211	1,77	0,222	70,8	0,288	1,60	0,183	88,1	0,358	1,55
								0,228	78,5	0,319	1,62
Octanon-2-oxim											
0,0000	208,0										
0,0150	132,0	0,636	1,23	0,0132	151,8	0,729	1,16	0,0116	172,8	0,856	1,10
0,0426	93,8	0,451	1,41	0,0338	118,2	0,568	1,28	0,0282	142,1	0,684	1,22
0,0837	71,5	0,344	1,54	0,0634	94,6	0,456	1,39	0,0503	119,0	0,572	1,31
0,140	57,2	0,275	1,63	0,103	77,3	0,371	1,52	0,0798	99,9	0,481	1,40
0,208	48,0	0,231	1,70	0,150	67,2	0,323	1,57	0,117	86,8	0,417	1,49
0,295	40,7	0,196	1,77	0,209	57,6	0,277	1,65	0,160	75,4	0,363	1,55
0,402	34,9	0,168	1,85	0,275	50,9	0,245	1,70	0,209	66,9	0,321	1,58
				0,357	44,9	0,216	1,77	0,266	60,6	0,291	1,62
								0,331	54,6	0,263	1,66

Tabelle 2 (Fortsetzung)

30°				40°				50°			
c [Mol/l]	$\epsilon_e \cdot 10^{-3}$ [cm ² /Mol]	α	f	c [Mol/l]	$\epsilon_e \cdot 10^{-3}$ [cm ² /Mol]	α	f	c [Mol/l]	$\epsilon_e \cdot 10^{-3}$ [cm ² /Mol]	α	f
Octanon-3-oxim											
0,0000	197,0	0,623	1,25	0,0178	144,8	0,735	1,16	0,0119	168,0	0,853	1,12
0,0163	122,7	0,426	1,45	0,0369	108,3	0,549	1,37	0,0294	136,3	0,692	1,24
0,0476	84,0	0,323	1,58	0,0704	84,9	0,431	1,44	0,0522	115,2	0,585	1,33
0,0941	63,6	0,253	1,69	0,115	69,2	0,351	1,50	0,0820	97,5	0,495	1,41
0,161	49,8	0,210	1,76	0,168	59,6	0,303	1,61	0,118	84,7	0,428	1,49
0,242	41,3	0,172	1,87	0,234	51,4	0,261	1,67	0,161	74,5	0,378	1,56
0,354	33,9	0,146	1,95	0,314	44,6	0,226	1,74	0,212	66,5	0,337	1,61
0,486	28,8			0,412	38,8	0,197	1,81	0,268	59,8	0,304	1,64
Octanon-4-oxim											
0,0000	194,0	0,598	1,31	0,0138	144,9	0,748	1,18	0,0119	167,8	0,865	1,10
0,0172	116,2	0,379	1,54	0,0389	102,3	0,528	1,38	0,0301	133,1	0,686	1,27
0,0545	73,5	0,267	1,71	0,0755	79,2	0,408	1,51	0,0572	107,5	0,554	1,37
0,116	51,7	0,200	1,83	0,128	62,7	0,323	1,63	0,0918	87,4	0,451	1,46
0,204	39,4	0,160	1,92	0,193	52,1	0,269	1,71	0,133	75,1	0,387	1,54
0,323	31,1			0,283	42,0	0,219	1,78	0,187	64,2	0,331	1,61
				0,370	37,9	0,186	1,84	0,233	59,5	0,307	1,66
								0,317	51,2	0,264	1,69

zentrationsbereich, ist vorgesehen. Die kryoskopisch ermittelten *f*-Werte gibt Tab.3 wieder.

Tabelle 3. *Mittlere Zähligkeit der Oxime aus kryoskopischen Daten*
(bei -23 bis -30°C)

Konzentration <i>c</i> [Mol/l]	Mittlere Zähligkeit <i>f</i>			
	Capryl- aldoxim	Octanon- 2-oxim	Octanon- 3-oxim	Octanon- 4-oxim
0,0157	1,27	1,31	1,37	1,35
0,0314	1,42	1,53	1,57	1,60
0,0626	1,61	1,70	1,76	1,83
0,0941	1,71	1,83	1,88	1,97
0,125	1,77	1,93	1,97	2,05
0,157	1,82	2,00	2,04	2,12
0,188	1,85	2,04	2,09	2,17
0,219	1,88	2,07	2,13	2,21
0,282	1,93	2,10	2,18	2,29
0,346	1,97	2,12	2,22	2,36

III. Auswertung der Ergebnisse

Das besondere Merkmal der Untersuchungsergebnisse von CALIFANO und LÜTTKE liegt in der Feststellung der Gültigkeit des MECKE-KEMPTER-Gesetzes:

$$K_{MK} = \frac{\alpha \cdot c}{1 - \sqrt{\alpha}} \quad (1)$$

Führt man in Gl.(1) für $\alpha = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{\infty}}$ ein, so ergibt sich die Beziehung:

$$\varepsilon_c \cdot c = a - b \sqrt{\varepsilon_c}, \quad (2)$$

worin

$$a = K_{MK} \cdot \varepsilon_{\infty}$$

und

$$b = K_{MK} \cdot \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$$

bedeuten.

$\varepsilon_c \cdot c$ muß sich also linear mit $\sqrt{\varepsilon_c}$ ändern. Es war zu erwarten, daß sich auch die vorliegenden Oxime entsprechend verhalten würden. Wie aus Abb.2 zu erkennen ist, trifft das jedoch nicht zu. Ein sehr deutliches Abweichen vom linearen Verlauf, insbesondere im Bereich höherer Konzentrationen, zeigt, daß dieses Grenzesetz nicht befolgt wird, auch nicht im Konzentrationsbereich, für den CALIFANO und

LÜTTKE eindeutige Linearität nachgewiesen haben. Als Erklärung für die Gültigkeit des MECKE-KEMPTER-Gesetzes wird von diesen Autoren die Fähigkeit zur bifunktionellen Assoziation angesehen, bei der nicht nur die Sauerstoffatome, sondern auch die Stickstoffatome als Protonenacceptoren wirksam werden, wodurch sich höherzählige Übermolekeln in Form von linearen und auch verzweigten Assoziatketten ausbilden können. Aus den eigenen Messungen muß aber gefolgert werden, daß Kettenassoziate im Sinne von CALIFANO und

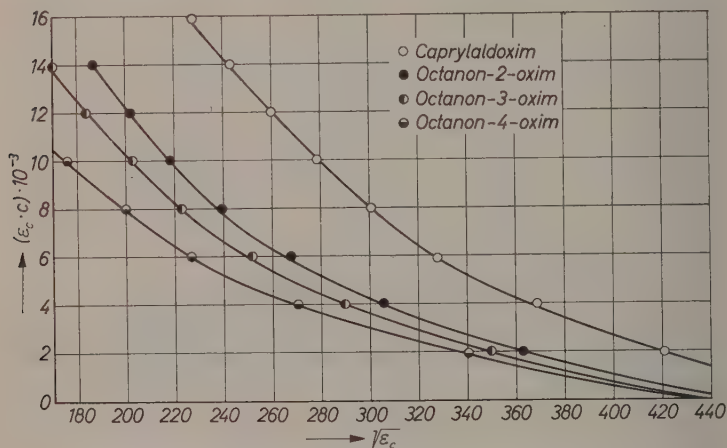


Abb. 2 $\epsilon_c \cdot c / \sqrt{\epsilon_c}$ -Abhängigkeit der isomeren Oxime bei 30°C

LÜTTKE nicht, zumindest aber nur in untergeordnetem Maße, vorhanden sind. Wir haben zur Klärung der Diskrepanz zwischen ihren Versuchsergebnissen und unseren das Acetonoxim unter den gleichen Bedingungen wie die isomeren Oxime des *n*-Octans untersucht und gefunden, daß in dem Bereich, in dem diese Autoren gemessen haben, mit guter Annäherung das MECKE-KEMPTER-Gesetz gilt, daß aber im breiteren Konzentrationsbereich auch hier ein deutliches Abweichen vom linearen Verlauf der $\epsilon_c \cdot c / \sqrt{\epsilon_c}$ -Kurven bemerkbar wird.

Frei von jeder einschränkenden Voraussetzung sind die von KREUZER¹¹ abgeleiteten Funktionen. Zwischen $\bar{\alpha}$, dem Bruchteil der Einermolekeln, bezogen auf die Konzentration aller Übermolekeln,

¹¹ J. KREUZER, Z. physik. Chem., Abt. B 53 (1943) 213.

sowie der mittleren Zähligkeit f und den durch Messung zugänglichen Parametern c und ε_c gelten die Beziehungen:

$$\frac{1}{\bar{\alpha}} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_c \cdot c} \int_0^{\varepsilon_c \cdot c} \frac{1}{\varepsilon_c} d(\varepsilon_c \cdot c) \quad (3)$$

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{c} \int_0^{\varepsilon_c \cdot c} \frac{1}{\varepsilon_c} d(\varepsilon_c \cdot c). \quad (4)$$

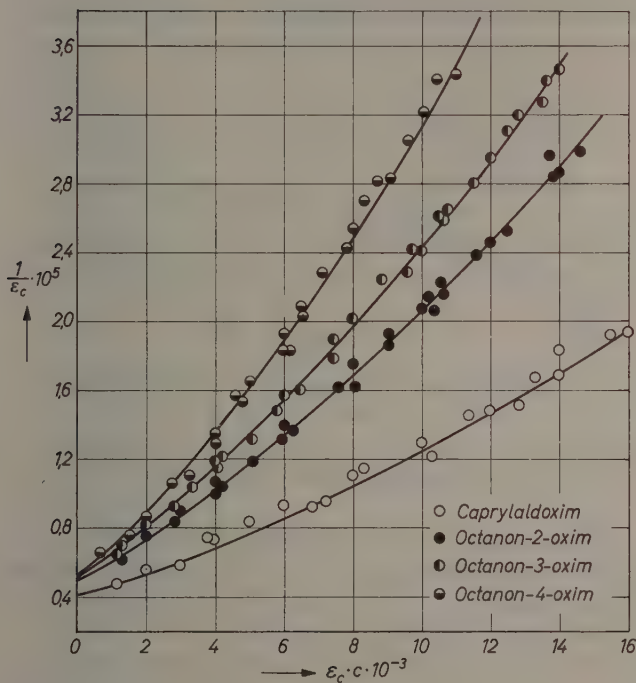


Abb. 3. $\frac{1}{\varepsilon_c} / \varepsilon_c \cdot c$ -Abhängigkeit der isomeren Oxime bei 30°C

Wird $\frac{1}{\varepsilon_c}$ gegen $\varepsilon_c \cdot c$ aufgetragen, so läßt sich durch graphische Integration der numerische Wert des Integrals ermitteln und schließlich $\bar{\alpha}$ bzw. f gewinnen. Aus den Gln.(3) und (4) ist zu ersehen, daß die beiden letzten Größen durch die Beziehung

$$f = \frac{\bar{\alpha}}{\alpha}$$

verknüpft sind. In Abb.3 ist der Verlauf der $\frac{1}{\varepsilon_c} / \varepsilon_c \cdot c$ -Kurven bei 30°C für alle Isomeren dargestellt. Die durch graphische Integration erhaltenen f -Werte sind in Tab.2 aufgeführt. Wie aus diesen Zahlen und aus Abb.4 zu erkennen ist, nimmt die Neigung zur Assoziation mit der Wanderung der Oximgruppe zur Kettenmitte zu. Weiterhin zeigt sich, daß der Einfluß der Temperatur auf das Assoziationsverhalten vom Aldoxim bis zum Octanon-4-oxim wächst. Dieses Verhalten tritt noch deutlicher in Erscheinung, wenn die bei -23° bis -30°C kryoskopisch ermittelten Meßwerte in die Betrachtung mit einbezogen werden.

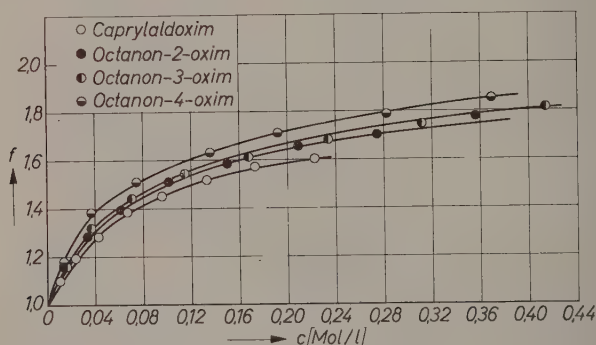


Abb.4. Mittlere Zähligkeit f der isomeren Oxime in Abhängigkeit von der Konzentration c bei 40°C

Bestimmung der Anlagerungsenergien

Die konzentrationsunabhängige mittlere Anlagerungsenergie \bar{W}^{12} erhält man nach Gl.(5)

$$\bar{W} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln(\alpha \cdot c)}{\partial T} \right)_{\bar{\alpha}} \quad (5)$$

indem man aus einem $\ln \alpha \cdot c / \ln \bar{\alpha}$ -Diagramm für verschiedene Temperaturen, aber bei gleichem $\ln \bar{\alpha}$, die Abszissenwerte abgreift. Die Ermittlung aus einem $\bar{\alpha} / \alpha \cdot c$ -Diagramm oder $\log \varepsilon_c / \log \varepsilon_c \cdot c$ -Diagramm führt praktisch zu den gleichen Werten. In Tab.4 sind die auf diese Weise gewonnenen Anlagerungsenergien aufgeführt. Die beobachtete geringe Temperaturabhängigkeit ist nicht einwandfrei real, da die

¹² E. G. HOFFMANN, Z. physik. Chem., Abt. B **53** (1943) 179; R. MECKE und H. NÜCKEL, Naturwissenschaften **31** (1943) 248.

Unterschiede in der Größenordnung der Meßgenauigkeit liegen, dennoch ist eine eindeutige Änderungstendenz sichtbar. Für das endständige Oxim ergibt sich die kleinste Anlagerungsenergie. Sie nimmt zu, je weiter die Oximgruppe zur Kettenmitte wandert. Dieses Ergebnis geht konform mit den Werten der mittleren Zähligkeit, die bereits zeigten, daß die Festigkeit der Assoziate zunimmt, je weiter nach innen die Oximgruppe angeordnet ist.

Tabelle 4. *Mittlere Anlagerungswärme \bar{W} in kcal*

	30 bis 40°	40 bis 50°	30 bis 50°
Caprylaldoxim	6,37	6,80	6,59
Octanon-2-oxim	7,08	7,55	7,32
Octanon-3-oxim	8,50	9,06	8,77
Octanon-4-oxim	8,96	9,65	9,26

Bestimmung der mittleren Assoziationswärme

Die Assoziationswärme \bar{Q}_A , die im Gegensatz zur Anlagerungsenergie konzentrationsabhängig ist, errechnet sich nach Gl.(6).

$$\bar{Q}_A = RT^2 \left(\frac{\partial \ln \bar{\alpha}}{\partial T} \right)_{\alpha \cdot c} \quad (6)$$

Ihre numerische Bestimmung erfolgte ebenfalls auf graphischem Wege aus dem $\ln \bar{\alpha} / \ln(\alpha \cdot c)$ -Diagramm, durch Abgreifen der Ordinatenwerte aus den Isothermen bei gleichen $\ln(\alpha \cdot c)$ -Werten. In Tab.5 sind die Assoziationswärmen in Abhängigkeit von der Konzentration aufgeführt.

Wie die Zahlen der Spalte 3 erkennen lassen, nehmen die Assoziationswärmen in ähnlicher Weise zu wie auch die Anlagerungswärmen. Besonders deutlich geht das aus dem Verlauf der Kurven in Abb.5 hervor. Die molekulare Assoziationsenergie Q_A läßt sich entweder aus der Assoziationswärme gemäß $Q_A = \bar{Q}_A / f$ oder aus der Anlagerungsenergie gemäß $Q_A = \bar{W} (1 - 1/f)$ ermitteln. In den Spalten 4 und 5 sind die auf beiden Wegen gewonnenen Werte aufgeführt. Ihre gute Übereinstimmung demonstriert die Verlässlichkeit der graphischen Auswertung. Die Abweichungen beruhen vor allem darauf, daß bei der Ermittlung von \bar{Q}_A mittlere Konzentrationen dienten.

Bestimmung der Anlagerungskonstanten

Nachdem eindeutig gezeigt war, daß das MECKE-KEMPTER-Gesetz nicht gilt, somit die Ausbildung von Kettenassoziaten in nennens-

wertem Umfange auszuschließen ist, war zu prüfen, ob die Assoziation entweder nur zu dimeren oder nur zu trimeren Ringgebilden oder zu

Tabelle 5. Berechnung der Assoziationswärme in Abhängigkeit von der Konzentration

	mittlere Konzentration c [Mol/l]	\bar{Q}_A (kcal)	$Q_A = \frac{\bar{Q}_A}{f}$ (kcal)	Q_A $= \bar{W} (1 - 1/f)$
Caprylaldoxim	0,0097	0,887	0,80	0,75
	0,0232	1,66	1,32	1,32
	0,0406	2,14	1,68	1,63
	0,0624	2,85	2,09	2,00
	0,0889	3,14	2,20	2,18
	0,130	3,71	2,49	2,35
	0,157	4,19	2,45	2,53
	0,203	4,57	3,05	3,08
Octanon-2-oxim	0,0133	1,35	1,15	1,11
	0,0349	2,30	1,77	1,68
	0,0658	3,25	2,27	2,21
	0,108	3,96	2,57	2,57
	0,158	4,67	2,90	2,87
	0,221	5,15	3,11	3,09
	0,296	5,62	3,25	3,15
Octanon-3-oxim	0,0140	1,69	1,46	1,22
	0,0380	2,71	2,07	2,08
	0,0723	3,72	2,62	2,16
	0,109	4,60	3,01	3,06
	0,177	5,38	3,33	3,36
	0,248	5,86	3,49	3,57
	0,338	6,41	3,67	3,77
Octanon-4-oxim	0,0146	1,83	1,50	1,57
	0,0423	3,52	2,43	2,46
	0,0871	4,81	3,12	3,13
	0,198	5,75	3,48	3,52
	0,229	6,47	3,72	3,80

Gemischen beider führt. Wird die Größe α in das Massenwirkungsgesetz eingeführt, so ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante zwischen den Monomeren und einem n -zähligen Assoziat die Beziehung (7)

$$K_{1n} = \frac{n \cdot \alpha^n \cdot c^{n-1}}{1 - \alpha} \quad (7)$$

Für Assoziate mit einheitlicher Zähligkeit n müßten Geraden parallel zur Abszisse erhalten werden, wenn K_{1n} gegen c aufgetragen wird. Wie aus Abb. 6 zu ersehen ist, ergeben sich für $n = 2$ bzw. $= 3$ Werte für K_{12} und K_{13} , die in Abhängigkeit von der Konzentration einen systematischen Gang besitzen, woraus folgt, daß sowohl dimere als auch trimere Ringassoziate vorliegen. Da aus sterischen Gründen,

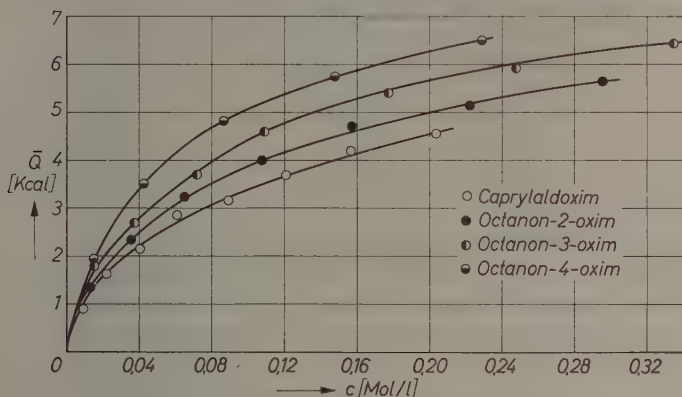


Abb. 5. Abhängigkeit der mittleren Assoziationswärme \bar{Q} der isomeren Oxime von der Konzentration c

wie Untersuchungen an Kalottenmodellen gezeigt haben, Assoziate mit $n \geq 4$ unwahrscheinlich sind, ist es gerechtfertigt, die Konstanten K_{12} und K_{13} aus den Meßergebnissen zu berechnen. K_{12} läßt sich aus dem K_{12}/c -Diagramm (Abb. 6) durch Extrapolation auf $c = 0$ ¹³ oder aus der Neigung der $\bar{\alpha}/\alpha \cdot c$ - bzw. f/c -Kurven¹⁴ ermitteln. Der erste Weg führte zu den verläßlichsten Werten, sie sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Tabelle 6. Gleichgewichtskonstanten $K_{12} = \frac{c_1^2}{c_2}$ der Reaktion $2A \rightleftharpoons A_2$

	30°	40°	50°
Caprylaldoxim	0,0492	0,0693	0,1002
Octanon-2-oxim	0,0393	0,0622	0,0994
Octanon-3-oxim	0,0299	0,0542	0,0975
Octanon-4-oxim	0,0252	0,0482	0,0943

¹³ N. H. COGGESHALL und E. L. SAIER, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 5414.

¹⁴ G. BRIEGLEB, Naturwissenschaften **29** (1941) 420.

Zur Abschätzung der K_{13} -Werte erwies sich die von HOFFMANN¹² angegebene Potenzreihe

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + k_{12}(\alpha \cdot c) + k_{13}(\alpha \cdot c)^2 + k_{14}(\alpha \cdot c)^3 + \dots \quad (8)$$

als besonders geeignet. Hierin bedeuten: $k_{12} = 1/K_{12}$, $k_{13} = 1/K_{13}$ usw. Wird nach dem 3. Glied abgebrochen, da der Gehalt an Assoziaten der Zähligkeit $n > 3$ zu vernachlässigen ist, so ergibt sich

$$k_{13} = \frac{\frac{1}{\alpha} - 1 - k_{12}(\alpha \cdot c)}{(\alpha \cdot c)^2} \quad (9)$$

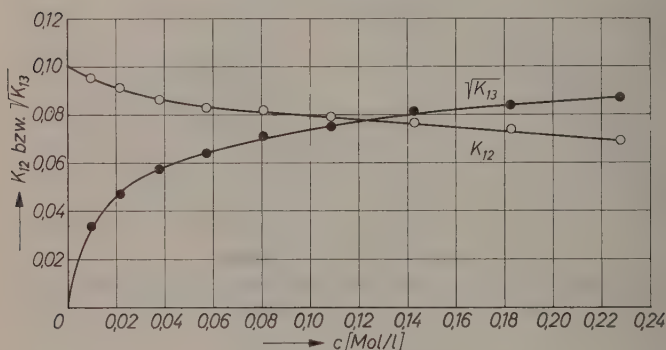


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der nach Gl.7 berechneten Gleichgewichtskonstanten des Caprylaldoxims bei 40°C

Die mit Hilfe der Gl.(9) gewonnenen K_{13} -Werte sind in Tab.7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Gleichgewichtskonstanten $K_{13} = \frac{c_1^3}{c_3}$ der Reaktion $3A \rightleftharpoons A_3$

	30°	40°	50°
Caprylaldoxim	0,00882	0,0171	0,0333
Octanon-2-oxim	0,00822	0,0151	0,0275
Octanon-3-oxim	0,00814	0,0144	0,0250
Octanon-4-oxim	0,00785	0,0132	0,0228

Wie zu ersehen ist, lassen sie, gleichwohl wie auch die K_{12} -Werte, eine deutliche Abhängigkeit von der Stellung der Oximgruppe in der Kohlenstoffkette erkennen. Trägt man den Logarithmus der

Gleichgewichtskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so ergeben sich mit guter Annäherung Geraden. Die aus ihren Neigungen bestimmten individuellen Bildungswärmen und die sich daraus gemäß der Beziehung $W_{1n} = (n - 1) \bar{W}$ ergebenden molaren Anlagerungsenergien \bar{W} vermittelt Tab. 8.

Tabelle 8. *Individuelle Bildungs- bzw. Anlagerungswärmen der dimeren und trimeren Assoziat in kcal*

	$W_{12} = \bar{W}_{12}$	W_{13}	\bar{W}_{23}
Caprylaldoxim	6,95	12,88	6,44
Octanon-2-oxim	9,03	11,74	5,87
Octanon-3-oxim	11,46	10,90	5,45
Octanon-4-oxim	12,82	10,35	5,17

Während die Anlagerungsenergien für die Dimerenbildung $2A \rightleftharpoons A_2$ in Richtung vom Aldoxim zum 4-Ketoxim zunehmen, werden sie für die Dreierassoziate kleiner, woraus gefolgert werden muß, daß, je weiter die Oximgruppe zur Kettenmitte angeordnet ist, desto größer die Neigung zur Bildung von Dimeren auf Kosten der Trimeren wird. Aus sterischen Gründen erscheint dies plausibel.

IV. Struktur der Assoziat

Die Ergebnisse aus den Intensitätsmessungen vermögen zwar Auskunft zu geben über die Gleichgewichtsverhältnisse und die Assoziationsenergien, geben jedoch keine Hinweise über die Struktur der Übermolekeln. Die bislang vorliegenden Erkenntnisse vermitteln noch kein eindeutiges Bild und sind eher als widersprechend zu bezeichnen. Daß die Assoziation über Wasserstoffbrücken erfolgt, haben die Infrarotmessungen von HILBERT, HENDRICKS, WULF und LIDELL¹⁵ sowie DAWING¹⁶, ferner die RAMAN-Untersuchungen von CAUGHLAN¹⁷ bestätigt. Diese Autoren führen die starke Assoziation allein nur auf die Bildung von Dimeren der Form I zurück.

Wie BIERLEIN und LINGAFELTER¹⁸ durch Kristallstrukturanalyse fanden, werden aber auch Trimere der Struktur II gebildet. Weil der

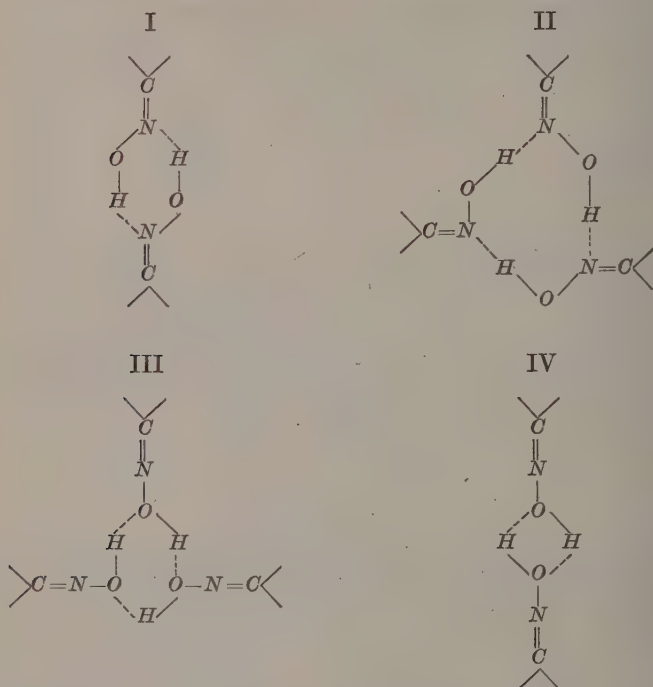
¹⁵ J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 458, 1491.

¹⁶ J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2444.

¹⁷ J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 1180.

¹⁸ Acta Crystallogr. [London] **4** (1951) 450.

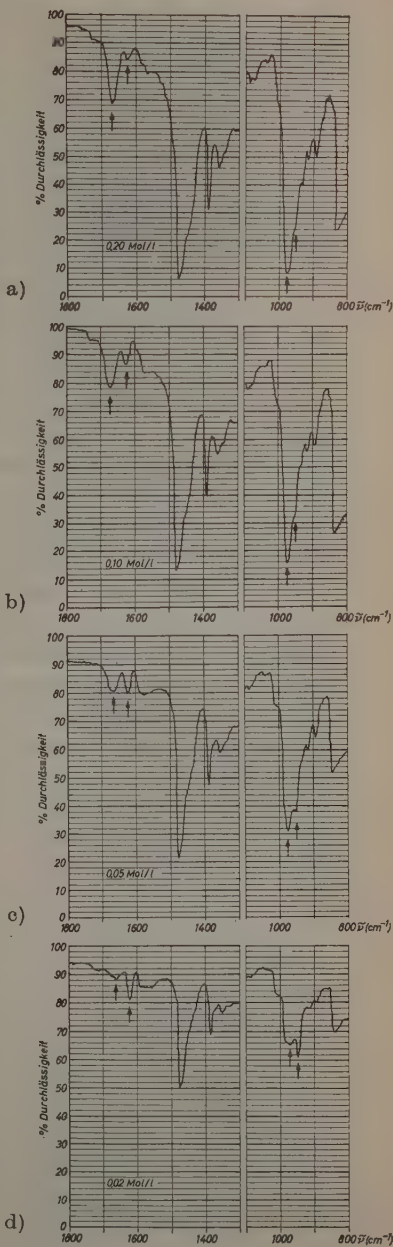
(OH.....N)-Abstand mit dem normalen (OH.....O)-Abstand nahezu übereinstimmt, schließen CALIFANO und LÜTTKE auf Grund bindungstheoretischer Überlegungen, daß die Bindungsenergien beider Brückenarten etwa von gleicher Größe sein werden. Das bedeutet, daß auch die Assoziat der Formen III und IV wahrscheinlich sind und diese



im Gemisch mit den anderen Typen vorliegen müssen. Infolge der Ungültigkeit des MECKE-KEMPTER-Gesetzes können bei den vorliegenden isomeren Oximen lineare oder verzweigte Kettenassoziate nur eine untergeordnete Rolle spielen, es stehen somit bezüglich der Struktur der Übermolekeln nur die eben besprochenen Typen I bis IV mit (OH...O)- und (OH...N)-Brücken zur Diskussion, denn Ringassoziate mit mehr als 3 Monomeren sind aus sterischen Gründen auszuschließen. Liegen Assoziat mit (OH...N)-Brücken vor, so müßte vor allem die N—O-, aber auch die C=N-Valenzbande charakteristische Veränderungen in Abhängigkeit von der Verdünnung

zeigen. Daß dies der Fall ist, konnte die Analyse der Spektren verschiedener konzentrierter Lösungen bestätigen und sei am Beispiel des Octanon-4-oxims in Abb. 7 dargelegt. Die Bande bei 970 cm^{-1} wird von der $N-O$ -Valenzschwingung und die bei 1665 cm^{-1} von der $C=N$ -Valenzschwingung verursacht. Im Spektrum des gelösten Oxims treten dicht benachbart zwei neue Banden bei 950 und 1622 cm^{-1} auf, deren Intensität mit wachsender Verdünnung immer stärker wird und in den Spektren sehr stark verdünnter Lösungen die ursprünglichen Banden nahezu verdrängen. Ähnlich sind die Erscheinungen bei den anderen beiden Ketoximen. Neben der Bande bei 1665 cm^{-1} erscheint hier in Lösungen eine etwas stärker verschobene Bande bei 1580 cm^{-1} , deren Intensität mit zunehmender Verdünnung wächst. Die NO -Valenzbande zeigt bei 930 cm^{-1} eine schwache Schulter, die mit sinkender Konzentration deutlich hervortritt. Bei sehr großer Verdünnung erscheinen beide Banden getrennt. Es sei hier vermerkt, daß die bei der Aufspaltung der Assoziate neu auftretenden Banden im Gegensatz zu der freien OH -Valenzbande bei niederen Wellenzahlen liegen. Eine befriedigende Deutung

Abb. 7. Einfluß der Verdünnung auf die $C=N$ - und $N-O$ -Valenzschwingung des Octanon-4-oxims. Infrarotspektren verschieden konzentrierter Lösungen kompensiert gegen CCl_4



dieses Verhaltens kann vorerst nicht gegeben werden. Wahrscheinlich sind elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Oximmolekeln und dem Lösungsmittel im Sinne von BAUER und MAGAT¹⁹ die Ursache dafür.

Wesentlich anders sieht das Bild beim Aldoxim aus. Während auch hier die $C=N$ -Valenzbande des lösungsmittelfreien Oxims bei 1670 cm^{-1} mit steigender Verdünnung abgebaut wird und eine neue Bande bei 1580 cm^{-1} auftritt, zeigt sich bei der $N-O$ -Valenzbande ein abweichendes Verhalten. In den Spektren der Lösungen tritt hier im Gegensatz zu denen der Ketoxime neben der Bande bei 970 cm^{-1} eine höherfrequente bei 1010 cm^{-1} auf. Auffällige Veränderungen zeigen sich weiterhin im Gebiet zwischen 1400 und 1300 cm^{-1} , in dem die OH -Deformationsschwingungen liegen. Die Beeinflussung dieses Schwingungsbereiches kann als Hinweis dafür angesehen werden, daß das Vorhandensein der Assoziationsformen III und IV wahrscheinlich ist. Aber auch hier dominieren wie bei den Ketoximen mit Sicherheit die Ringassoziate mit $(OH\cdots N)$ -Brücken.

Betrachtet man die in dieser Untersuchung erzielten Ergebnisse zusammenfassend, so drängt sich die Vorstellung auf, daß möglicherweise die dimeren Assoziate durch $(OH \cdots N)$ - und die trimeren durch $(OH\cdots O)$ -Brücken zusammengehalten werden. Es würden dann nur sechsgliedrige Ringe gebildet, was der allgemeinen Tendenz bei der Bildung cyclischer Strukturen entspräche und den Bildungswärmen der dimeren und trimeren Assoziate nicht zuwiderliefe.

¹⁹ E. BAUER und M. MAGAT, J. Physique. Radium 7,9 (1938) 319.

Über das thermische Gleichgewicht der Umlagerungsreaktion Methylnitrit \rightleftharpoons Nitromethan

Von

G. GEISELER und M. RÄTZSCH

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

(Eingegangen am 5. März 1960)

Es werden die nach der Methode der statistischen Thermodynamik berechneten thermodynamischen Funktionen des *cis*- und *trans*-Methylnitrits sowie das thermische Gleichgewicht der Umlagerungsreaktion $\text{CH}_3\text{ONO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NO}_2$ für den Temperaturbereich von 100 bis 1500°K mitgeteilt.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Mechanismus des Dampfphasenitrierprozesses nach H. B. HASS¹ interessierte das thermische Gleichgewicht der Umlagerungsreaktion $\text{CH}_3\text{ONO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NO}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Der experimentelle Weg zu seiner Ermittlung scheidet aus, da beide Reaktionspartner thermisch zu instabil sind. Selbst die Nitrokohlenwasserstoffe beginnen oberhalb 140° mit merklicher Geschwindigkeit zu zerfallen. Die rechnerische Bestimmung aus thermochemischen Größen ist vorerst gleichfalls nicht möglich, da vom Methylnitrit die erforderlichen Daten entweder noch nicht vorliegen oder nur mit unzureichender Genauigkeit gemessen sind. Wir haben daher die für die Gleichgewichtsuntersuchung benötigten thermodynamischen Funktionen des Methylnitrits nach der Methode der statistischen Thermodynamik ermittelt. Eine ähnliche Untersuchung wurde kürzlich von GRAY und PRATT² durchgeführt, jedoch mit dem speziellen Ziel, Aufschlüsse über die freie

¹ H. B. HASS, E. B. HODGE and B. M. VANDERBILT, Ind. Engng. Chem. **28** (1936) 339; R. F. CLEARY and ED. F. DEGERING, Ind. Engng. Chem. **30** (1938) 64; G. B. BACHMAN und Mitarb., J. org. Chemistry **17** (1952) 906, 914, 928, 935, 942; **19** (1954) 312; G. GEISELER und H. REINHARDT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 296.

² P. GRAY and M. W. T. PRATT, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3403.

Drehbarkeit der Molekülreste um die $O-N$ -Bindung und über den Gleichgewichtszustand zwischen der *cis*- und der *trans*-Form zu gewinnen. Wie sie benutzten wir die gleichen von ROGOWSKI³ angegebenen Molekeldaten, da neuere Werte nicht vorliegen.

Aus diesen Zahlen ergibt sich das Trägheitsmoment der *cis*-Form zu $I_1 I_2 I_3 = 5,92 \cdot 10^{-115} \text{ g}^3 \text{ cm}^6$ bzw. das der *trans*-Form zu $I_1 I_2 I_3 = 5,15 \cdot 10^{-115} \text{ g}^3 \text{ cm}^6$. Für die reduzierten Trägheitsmomente der rotierenden Gruppen erhielten die genannten Autoren nach $I_{red} = I_A I_B / (I_A + I_B)$ folgende Werte:

Rotierende Gruppe	Reduziertes Trägheitsmoment ($\text{g} \cdot \text{cm}^2$)
CH_3 (<i>cis</i> -Stellung)	$5,15 \cdot 10^{-40}$
CH_3 (<i>trans</i> -Stellung)	$5,00 \cdot 10^{-40}$
NO	$21,4 \cdot 10^{-40}$

Die Zahl der Potentialminima während einer Rotation ist für die CH_3 -Gruppe $n = 3$ und für die NO -Gruppe $n = 2$. Unter Berücksichtigung der inneren Rotationsbewegungen sind für die nichtlinearen Molekeln 13 Normalschwingungen zu erwarten. An Hand der infrarotspektroskopischen Untersuchungen von TARTE⁴ und der RAMAN-Messungen von WAGNER⁵ haben GRAY und PRATT eine in hohem Maße eindeutige Zuordnung getroffen. Die entsprechenden Frequenzwerte sind daher von uns unverändert übernommen worden. Die Potentialschwelle für die freie Drehbarkeit der $\text{N}=\text{O}$ -Gruppe wird von den gleichen Autoren unter der Annahme der ungehinderten Rotation der CH_3 -Gruppe um die $\text{C}-\text{O}$ -Bindung zu 7800 cal angegeben. Dieser Wert ist insofern etwas unsicher, als die für seine Ermittlung verwendete, aus kalorischen Größen und Gleichgewichtsmessungen indirekt gewonnene Normalentropie mit einem ziemlich großen Fehler behaftet ist. Aus jüngsten Kernresonanzmessungen gelangten PIETTE und ANDERSON⁶ zu einem höheren, aber offensichtlich genaueren Wert von 9000 cal. Wir haben ihn daher für unsere Untersuchung verwendet.

³ F. ROGOWSKI, *Naturwissenschaften* **42** (1940) 517; *Ber. dtsch. chem. Ges.* **75** (1942) 244.

⁴ P. TARTE, *Bull. Soc. chim. belges* **62** (1953) 401.

⁵ J. WAGNER, *Acta physica. austriaca* **8** (1953) 175.

⁶ L. H. PIETTE and W. A. ANDERSON, *J. chem. Physics* **30** (1959) 906.

Mittels der Verteilungsfunktionen für das Modell des starren Rotators-harmonischen Oszillators ergeben sich unter Berücksichtigung der Korrektur für die freie Rotation der CH_3 -Gruppe und die behinderte Drehbarkeit der NO -Gruppe nach PITZER und GWINN⁷ die in den Tab. 1 und 2 aufgeführten Zahlen.

Aus Gleichgewichtsmessungen an der Reaktion $\text{CH}_3\text{ONO}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{NOCl}(\text{g})$ erhielten LEERMAKERS und RAMSPERGER⁸ für die Standardbildungswärme des Methylnitrits $\Delta H_f^\circ = -16,270$ kcal. GRAY und PRATT benutzten den wesentlich tieferen Wert $\Delta H_f^\circ = -14,930$ kcal, der sich nach nicht veröffentlichten Messungen von BALDREY, LOTZGESELL und STYLE² aus der Hydrolysewärme flüssigen Methylnitrits und dessen Verdampfungswärme ergibt. Da der ältere Wert aus Gleichgewichtskonstanten bei nur zwei Temperaturen gewonnen worden ist, muß dem neueren Wert eine höhere Genauigkeit beigemessen werden, obwohl er im Vergleich zu der Bildungswärme des Nitromethans sehr niedrig erscheint. Daher haben wir diesen Wert und nicht den Mittelwert verwendet. Als Ergebnis der bereits angeführten Kernresonanzmessungen folgt, daß die Enthalpiezunahme beim Übergang *cis* \rightarrow *trans* nur etwa 130 cal beträgt. Bei Raumtemperatur liegen im Methylnitrit wahrscheinlich beide Isomere etwa im Verhältnis 1:1 vor. Demnach sind ihnen die Bildungswärmen $\Delta H_f^\circ(\text{cis}) = -14,865$ kcal bzw. $\Delta H_f^\circ(\text{trans}) = -14,995$ kcal zuzuordnen. Mit ihrer Hilfe errechnen sich dann unter Verwendung der thermodynamischen Funktionen⁹ des Graphits, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs die in den letzten drei Spalten der Tab. 1 und 2 aufgeführten Werte von ΔH_T° , ΔG_T° und $\log K_p$ für die Bildung der beiden Nitritformen aus den Elementen.

Wie die Zahlen der letzten Spalte erkennen lassen, ist die Gleichgewichtszusammensetzung des Isomerengemisches nur wenig temperaturabhängig. Bei Zimmertemperatur wären im Gemisch etwa 54% *cis*-Methylnitrit vorhanden, bei 1000° aber immer noch 50%. Da die experimentellen Ergebnisse auf eine größere Temperaturabhängigkeit schließen lassen, kann angenommen werden, daß die Isomerisierungswärme möglicherweise doch noch höher liegt als 130 cal/Mol.

⁷ K. S. PITZER and W. D. GWINN, J. chem. Physics 10 (1942) 428.

⁸ J. A. LEERMAKERS and H. C. RAMSPERGER, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 1837.

⁹ D. D. WAGMAN, J. E. KILPATRICK, W. J. TAYLOR, K. S. PITZER and F. D. ROSSINI, J. Res. nat. Bur. Standards 54 (1945) 143.

Tabelle 1. *Thermodynamische Funktionen des cis-Methylnitrits*

T °K	C_p° cal · grad ⁻¹	$(H^\circ - H_0^\circ)/T$ cal · grad ⁻¹	S° cal · grad ⁻¹	$-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ cal · grad ⁻¹	$-\Delta H^\circ$ kcal	$+ \Delta G^\circ$ kcal	$-\log K_p$
0					11,99	-11,99	
100	11,36	9,90	56,54	46,55			0,03
200	12,96	10,70	64,62	53,71	14,87	+ 0,05	0,10
298,2	15,25	11,81	70,04	58,22	14,88	0,14	2,87
300	15,30	11,84	70,17	58,30	15,56	5,26	4,60
400	18,05	13,05	74,92	61,87	16,08	10,53	5,78
500	20,59	14,30	79,21	64,92	16,44	15,87	6,64
600	22,80	15,54	83,17	67,65	16,68	21,29	7,30
700	24,67	16,72	86,84	70,15	16,82	26,72	7,81
800	26,25	17,81	90,24	72,43	16,88	32,17	8,22
900	27,57	18,82	93,40	74,58	16,86	37,62	8,55
1000	28,68	19,76	96,37	76,61	16,78	47,05	8,82
1100	29,61	20,61	99,16	78,54	16,67	48,44	9,05
1200	30,39	21,40	101,81	80,41	16,53	53,82	9,26
1300	31,05	22,12	104,31	82,19	16,37	59,29	9,44
1400	31,60	22,77	106,58	83,81	16,19	64,75	
1500	32,07	23,38	108,34	85,35			

Tabelle 2. Thermodynamische Funktionen des *trans*-Methylnitrits

T °K	C_p° cal · grad ⁻¹	$(H^\circ - H_0^\circ)/T$ cal · grad ⁻¹	S° cal · grad ⁻¹	$-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ cal · grad ⁻¹	$-\Delta H^\circ$ kcal	$+ \Delta G^\circ$ kcal	$-\log K_p$
0					12,14	-12,14	
100	11,38	0,90	56,38	46,68			
200	13,08	10,74	64,50	53,66			
298,2	15,37	11,88	69,97	58,09	15,00	- 0,06	- 0,04
300	15,42	11,90	70,10	58,17	15,01	+ 0,03	0,03
400	18,15	13,12	74,88	61,76	15,68	5,15	2,82
500	20,66	14,38	79,18	64,80	16,19	10,43	4,56
600	22,86	15,62	83,17	67,57	16,54	15,77	5,74
700	24,72	16,79	86,84	70,08	16,78	21,17	6,61
800	26,28	17,88	90,25	72,37	16,97	26,62	7,27
900	27,60	18,89	93,41	74,53	16,97	32,07	7,79
1000	28,70	19,82	96,39	76,57	16,95	37,52	8,20
1100	29,62	20,67	99,18	78,51	16,87	42,94	8,53
1200	30,40	21,45	101,83	80,38	16,75	48,34	8,80
1300	31,06	22,16	104,32	82,16	16,61	53,71	9,03
1400	31,60	22,82	106,60	83,78	16,45	59,18	9,24
1500	32,08	23,42	108,76	85,34	16,27	64,62	9,42

Die thermodynamischen Funktionen des Nitromethans wurden von McCULLOUGH, SCOTT, PENNINGTON, HOSSENLOPP und WADDINGTON¹⁰ im Temperaturbereich von 273,2 bis 1500° K ermittelt.

Da die thermodynamischen Funktionen der beiden isomeren Methylnitrit-Formen sich praktisch kaum voneinander unterscheiden, sei die Gleichgewichtsberechnung der Umwandlung $\text{CH}_3\text{ONO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NO}_2$ nur auf die *cis*-Form des Nitrits angewendet.

In Tab. 3 sind die errechneten Werte für $\log K_p$ - bzw. K_p und für den Gehalt an Nitromethan im Gleichgewichtsgemisch zusammengestellt.

Tabelle 3. *Thermisches Gleichgewicht der Umlagerungsreaktion $\text{CH}_3\text{ONO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NO}_2$ im Bereich von 298,2 bis 1500° K*

$T^\circ\text{K}$	$\log K_p$	K_p	Mol-% CH_3NO_2 im Gleichgew.-Gemisch
298,2	1,249	17,7	94,7
300	1,244	17,5	94,6
400	0,673	4,71	82,5
500	0,331	2,14	68,2
600	0,051	1,13	53,1
700	-0,082	0,828	45,3
800	-0,220	0,603	37,6
900	-0,327	0,471	32,0
1000	-0,418	0,382	27,6
1100	-0,486	0,327	24,6
1200	-0,558	0,277	21,7
1300	-0,613	0,244	19,6
1400	-0,654	0,222	18,2
1500	-0,685	0,207	17,2

Wie die Zahlen, insbesondere die der letzten Spalte zeigen, ist bei Temperaturen, bei denen sowohl das Methylnitrit als auch das Nitromethan praktisch noch als thermisch stabil gelten kann, also bis etwa 100°C, wenn ideale Umlagerungsbedingungen vorausgesetzt werden, mit über 80% Nitromethan im Gleichgewichtsgemisch zu rechnen. Unter diesen Bedingungen ist es also thermodynamisch möglich, das leicht zugängliche Methylnitrit in Nitromethan umzuwandeln. Versuche darüber sind bisher nur von NEOGI und CHOWDHURI¹¹ durch-

¹⁰ J. P. McCULLOUGH, D. W. SCOTT, R. E. PENNINGTON, I. A. HOSSENLOPP and G. W. WADDINGTON, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 4791.

¹¹ P. NEOGI and T. CHOWDHURI, J. chem. Soc. [London] **1916**, 701.

geführt worden. Es gelang ihnen zu zeigen, daß eine Umwandlung stattfindet, jedoch waren die Ausbeuten nur sehr niedrig. Bei Temperaturen des Dampfphasenitrierprozesses unter Nitrierbedingungen dagegen bleibt nur noch ein Gehalt von maximal 40% zu erwarten.

Geht man bei der Gleichgewichtsberechnung von einem äquimolaren Gemisch der Methylnitrit-Isomeren aus, so muß die Mischungsentropie S_m mit 1,41 Cl. berücksichtigt werden, was zwar eine kleine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Nitrits verursacht, aber für die vorliegende Betrachtung unwesentlich ist.

Mit den obigen Ergebnissen ist gezeigt, daß bei der Dampfphasenitrierung Umlagerungsvorgänge thermodynamisch durchaus möglich sind. In welchem Ausmaß sie dabei wirklich stattfinden, muß vorerst offen bleiben.

Kurze Mitteilung

Anodischer Grenzstrom und Lochfraß von Aluminium in alkalischen Neutralsalzlösungen

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 28. Mai 1960)

Bringt man Aluminiumelektroden (99,99% Al) in luftfreie NaCl- oder Na_2SO_4 -Lösungen von pH -Werten zwischen 9 und 12, so stellt sich träge ein pH -abhängiges Ruhepotential $\epsilon < -1$ Volt (St.- H_2 -El.) ein. Bei potentiostatischer anodischer Polarisierung mißt man einen ausgeprägten anodischen Grenzstrom i_D (Abb.1), der bei konstanter Rührgeschwindigkeit des Elektrolyten der OH^- -Konzentration direkt proportional ist. i_D ist daher offenbar die OH^- -Diffusionsgrenzstromdichte. Unter diesen Bedingungen ist der pH -Wert in Elektrodennähe erniedrigt, es wird dort eine Aluminiumhydroxyd-Deckschicht ausfallen, deren Auflösung nach $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$ für die Aluminiumauflösung geschwindigkeitsbestimmend ist. Schleifspuren der Elektrodenoberfläche werden im Grenzstrombereich eingeebnet, die Deckschicht selbst ist nach dem Versuch als gelblich irisierender transparenter Film sichtbar.

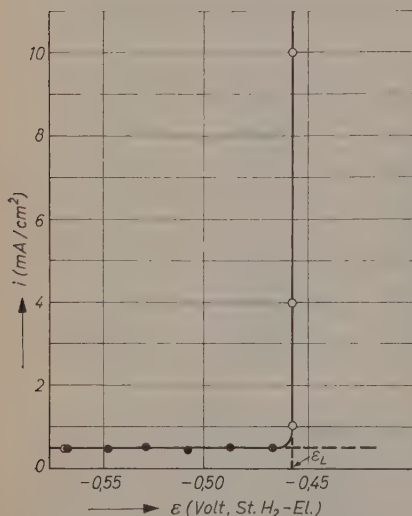


Abb.1. Stationäre anodische Stromspannungskurve von Aluminium in 0,5 m Lösung von NaCl bzw. Na_2SO_4 , pH 11, 25°C. Definition des Lochfraßpotentials ϵ_L

In Sulfatlösung bleibt der Grenzstrom bis zur sehr positiven Potentialen unverändert, dagegen tritt in Chloridlösung ein scharfer

Knick der stationären Stromspannungskurve auf. Polarisiert man zur Bestimmung des praktisch vertikalen Astes der Stromspannungskurve die Elektrode galvanostatisch mit Stromdichten $i > i_D$, so läuft das Potential zunächst zu sehr positiven Werten, um innerhalb von ca. 30 Minuten absinkend stationär zu werden. Dabei wird die Elektrode stark durch Lochfraß angegriffen. Bei einer Kochsalzkonzentration des Elektrolyten $c_0 > 0,5$ mol/l erreicht die überwiegende Mehrzahl der annähernd halbkugeligen Löcher innerhalb einer Versuchszeit von 100 Minuten einen Radius $r \simeq 0,1$ mm und eine etwas größere Tiefe d . Unabhängig von der Versuchszeit t , der Kochsalzkonzentration c_0 und der Stromdichte i ist der Quotient d/r für alle Löcher stets gleich $1,2 \pm 0,1$, woraus sich für den Quotienten aus innerer Lochoberfläche und Querschnitt der Lochöffnung ein Wert $f/q \simeq 2,5$ berechnet.

Innerhalb der Meßgenauigkeit von einigen Millivolt sinkt der Polarisationsstrom sofort auf i_D , wenn das Elektrodenpotential um einen beliebig kleinen Betrag unter den Schnittpunkt des vertikalen Astes der Stromspannungskurve mit der Potentialachse gesenkt wird. Die Löcher werden dann eingeebnet, so daß der bezeichnete Schnittpunkt, das „Lochfraß-Potential“ ε_L , die kathodische Grenze des Bereiches stabilen Lochfraßes angibt. ε_L ist unabhängig vom pH -Wert und der Aluminiumkonzentration des Elektrolyten, jedoch abhängig von der Halogensalzkonzentration, mit $d\varepsilon_L/d \log c_0 \simeq +0,1$ (Volt). Die Änderung von ε_L mit c_0 wird von der im folgenden angedeuteten Theorie als Änderung des Grenzsichtpotentials in der Lochmündung nach Vorzeichen und Größenordnung der Änderung richtig beschrieben.

Bei potentiostatischer Polarisation zunächst im Grenzstrombereich gehaltener, d.h. lochfreier Elektroden zu festen Potentialen $\varepsilon > \varepsilon_L$, beobachtet man bei gleichzeitigem Einsetzen des Lochfraßes ein zeitliches Anwachsen (Abb.2) des Stromes gemäß einem ähnlich von ENGELL und STOLICA¹ für den Fall streng halbkugeliger Löcher auf passiven Eisenelektroden abgeleiteten Gesetz:

$$i - i_D = \frac{2\pi}{3} v_B (i_L^0)^3 \left(\frac{V_{Al}}{3F} \right)^2 t^3$$

[v_B (sec⁻¹) Lochbildungsrate, i_L^0 (Amp/cm²) wahre Auflösungsstromdichte, bezogen auf die innere Lochoberfläche f , V_{Al} (cm³/mol) Molvolumen des Al, F Faraday-Konstante].

¹ H. J. ENGELL und N. D. STOLICA, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 113.

Nach Abb. 2 hängt die Geschwindigkeit des Stromanstiegs stark von c_0 und der Abweichung $\Delta\varepsilon$ des Elektrodenpotentials vom Lochfraß-Potential ab. Die getrennte Bestimmung von v_B an Hand der Zahl der gebildeten Löcher zeigt, daß sowohl v_B als auch i_L^0 stark von $\Delta\varepsilon$ und c_0 abhängen. Unabhängig von c_0 ist jedoch für $\varepsilon = \varepsilon_L$ stets $v_B = 0$; $i_L^0 = 0,3$ (Amp/cm²).

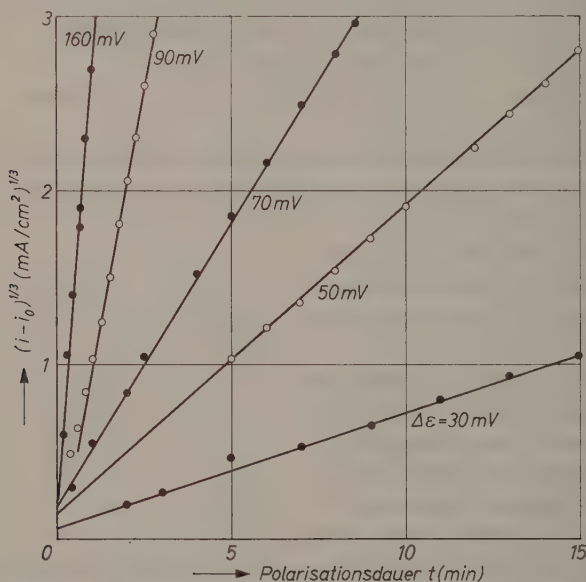


Abb. 2. Zeitlicher Anstieg der Stromdichte $(i - i_0)$ bei $c_0 = 4$ mol/l NaCl bei verschiedenen Abweichungen $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_L$

Da Cl^- -Ionen durch elektrolytische Überführung dauernd in das Lochinnere transportiert werden, sollte bei der sehr hohen Auflösungsstromdichte i_L^0 der Lochelektrolyt bezüglich AlCl_3 stark angereichert sein. AlCl_3 -Lösungen werden aber durch Hydrolyse stark sauer. Man erkennt die Ursache der Stabilität der Löcher: In engen Höhlungen kann ein saurer Elektrolyt aufrechterhalten werden (der für sehr schnelle Al -Auflösung sorgt), wenn der Querschnitt der Hohlungsöffnung hinreichend klein ist, um den Transport des Reaktionsproduktes aus der Höhlung heraus stark zu hemmen. Die Acidität des Lochelektrolyten erklärt sofort die beobachtete Abscheidung von gasförmigem Wasserstoff, der aus den Löchern entweicht (der Teilstrom

der H_2 -Abscheidung beträgt ca. 10% des Teilstromes der Al -Auflösung). Es liegt nahe, anzunehmen, daß der Lochelektrolyt bezüglich des $AlCl_3$ ständig gesättigt ist.

Vernachlässigt man die Störung der Flüssigkeitsschicht in der Lochmündung durch H_2 -Blasen und einen vermutlich dort ausfallenden Schleier von $Al(OH)_3$, so kann man, allerdings mit starken Vereinfachungen bezüglich der Diffusionskoeffizienten und der Wanderungsgeschwindigkeiten, die Konzentrationen von Al^{3+} , Na^+ und Cl^- des Lochelektrolyten als Funktion einer charakteristischen Größe

$$K_T = \frac{i_L^0}{3F} \cdot \frac{\delta}{D} \cdot \frac{f}{q}$$

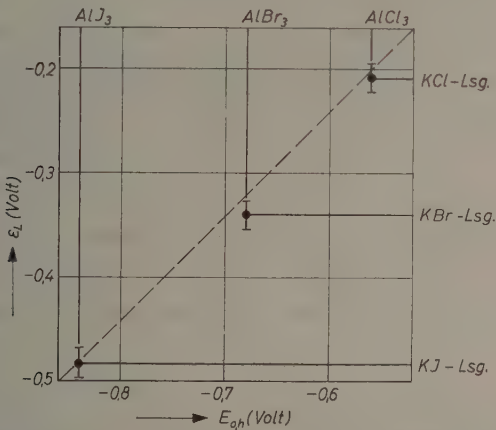
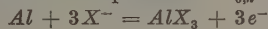


Abb. 3. Lochfraßpotential ϵ_L in 1 m Lösungen von KCl , KBr , KJ , aufgetragen als Funktion der Normalpotentiale E_{0h} der Reaktionen



(δ Dicke der Grenzschicht in der Lochmündung, D Diffusionskoeffizient des Al^{3+}) berechnen. Unter der Bedingung, daß der Lochelektrolyt bezüglich $AlCl_3$ gesättigt ist, sollte $K_T \simeq 1 \cdot 10^{-2}$ (mol/cm³) werden. Mit den experimentellen Daten für i_L^0 und f/q erhält man $K_T = 2,5 \cdot 10^{-3}$, wenn für δ und D die plausiblen Werte 10^{-2} (cm) bzw. 10^{-5} (cm²/sec) benutzt werden. Angesichts des Näherungscharakters der Rechnung scheint dieses Ergebnis befriedigend.

In Lösungen von NaF läßt sich Lochfraß nicht erzeugen, was auf die Stabilität des AlF_6^{3-} -Komplexes zurückgeführt wird, der das Auftreten von Al^{3+} verhindert. In Alkalibromid- und Alkalijodid-Lösung

tritt Lochfraß jedoch unter den gleichen Bedingungen auf wie in Alkalichlorid-Lösungen. Da die Löcher als gesättigt bezüglich des Aluminiumhalogenids $AlX_3 \cdot xH_2O$ angenommen und daher als Aluminiumhalogenidelektroden betrachtet werden, sollten sich unter sonst konstanten Bedingungen die Lochfraßpotentiale verhalten wie die Normalpotentiale $E_{0,h}$ der Reaktionen $Al + 3X^- + xH_2O = AlX_3 \cdot xH_2O + 3e^-$. Legt man der Berechnung der erwarteten Änderung von ε_L mit $E_{0,h}$ die allein bekannten freien Standard-Bildungsenthalpien der wasserfreien Verbindungen AlX_3 zugrunde, so wird (Abb.3) die beobachtete Änderung von ε_L mit der Art des Halogens gut angenähert wiedergegeben. Bei der Beurteilung von Abb.3 ist zu beachten, daß die berechnete Neigung der $\varepsilon_L - E_{0,h}$ -Kurve streng nur dann gemessen werden sollte, wenn die Halogenid-Aktivität des Lochelektrolyten, die freie Hydratations-Enthalpie des $AlX_3 \cdot xH_2O$, das Grenzsichtpotential in der Lochmündung und ein im Loch auftretender, vermutlich OHMScher, hoher Anteil der gemessenen Spannung nicht von der Art des Halogenids abhängen. Keine dieser Voraussetzungen wird streng zutreffen, so daß eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen ε_L nicht erwartet werden kann.

Die ausführliche Darstellung und Diskussion der Messungen wird vorbereitet.

H. KAESCHE

Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin-Dahlem

Buchbesprechungen

Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity. Von N. N. SEMENOW.
Vol. II. Pergamon Press Ltd., London 1959. Mit 168 Seiten. Preis: 35 s net.

Die erste Auflage dieses Buches erschien 1954 als Einleitung des Verfassers zu einem bevorstehenden Symposium über Kinetik in Moskau. Die Übersetzung stützt sich auf eine nach dem Symposium erschienene wesentlich erweiterte Neuauflage, von der auch eine amerikanische Übersetzung durch M. BOUDART herausgebracht worden ist. Der vorliegende 2. Band enthält Teil IV des Originals: *Reaktionen mit Kettenverzweigung und thermische Zündung* („Wärmeexplosion“); 1. Thermische Entzündung (d. h. „Wärmeexplosion“); 2. Ketten-Selbstzündung (d. h. „Kettenexplosion“); 3. Kettenzündung in $H_2 - O_2$ -Mischungen; 4. Kettenwechselwirkung; 5. Kettenreaktionen mit entarteter Verzweigung.

Die Entdeckung der „Kettenexplosion“ durch SEMENOW (auf die Möglichkeit eines solchen Phänomens war übrigens etwas früher schon E. CREMER in ihrer Berliner Dissertation unabhängig aufmerksam geworden, und hatte eine theoretische Behandlung gegeben) Ende der zwanziger Jahre, die daran anschließenden Untersuchungen in seinem Institut und sein Buch „Chemical Kinetics and Chain Reactions“ 1934 hatten eine stark stimulierende Wirkung auf die Entwicklung der Kinetik gehabt, in die die Kettenvorstellung durch BODENSTEIN 1913 eingeführt worden war (den Namen schuf später CHRISTIANSEN). 25 Jahre nach der ersten Monographie heute wieder eine kritische Darstellung des Gebiets aus der Hand SEMENOWS zu besitzen wird vielen willkommen sein; man kann jedem, ob er auf diesem Gebiet arbeitet oder ob er einen Überblick gewinnen will, dieses Buch zur Lektüre empfehlen. Der vorliegende Teilband behandelt gerade die Kapitel, in welchen sich SEMENOWS Ideen am stärksten ausgewirkt haben.

W. Jost

Ionenaustauscher. Von F. HELFFERICH. Verlag Chemie. Band I, Grundlagen Struktur, Herstellung und Theorie. Preis DM 48.—.

Obgleich heute schon eine Reihe von Büchern über Ionenaustauscher existiert, nimmt diese neue Publikation eine Sonderstellung ein; es ist die erste Darstellung, die diesen umfangreichen und vielgestaltigen Forschungszweig von einer einheitlichen theoretischen Basis her zu erfassen sucht. Der Verfasser schreckt nicht davor zurück, die komplizierten Integrale der NERNST-PLANCKschen Bewegungsgleichungen — die nun einmal zur Beschreibung der Transportvorgänge in Austauschern grundlegend sind — ernsthaft zu diskutieren und ihre

Aussagen in plastisch-anschaulicher Sprache dem Leser nahezubringen. Er begnügt sich nicht mit qualitativen Erörterungen, sondern sucht dem Leser echtes Verständnis zu vermitteln.

Schon in dem Kapitel „Gleichgewichte“ geht das Buch weit über alle älteren Darstellungen hinaus: hier findet man zum erstenmal eine klare Übersicht über die verschiedenen, gebräuchlichen Definitionen von Aktivitätskoeffizienten und Gleichgewichtskoeffizienten. Die Arbeit, die der Autor bei der Sichtung des bisherigen Wirrwarrs dabei geleistet hat, kann nicht hoch genug bewertet werden.

Naturgemäß nehmen die eigenen Arbeitsgebiete des Autors einen relativ breiten Raum ein: In dem Kapitel „Kinetik“ wird sehr gründlich die Konkurrenz zwischen Transport im Austausch und Transport in einem Oberflächenfilm herausgearbeitet; die Bedeutung elektrischer Felder für den Transportvorgang — die in älteren Darstellungen stets übersehen wurde — wird hier zum erstenmal betont. 80 Seiten sind den Membranen aus Austauschermaterial gewidmet; dem Verfasser gelingt es, in knapper Form alle wesentlichen neueren Entwicklungen auf diesem Gebiet darzustellen.

Neben einem Kapitel über Austauschersäulen werden den mehr technisch orientierten Leser vor allem die Abschnitte über das Verhalten von Ionenaustauschern in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, Ionenaustauscher als Katalysatoren sowie Redoxaustauscher interessieren.

Eine sehr gründliche Zitatensammlung erhöht den Wert dieses Buches noch zusätzlich. Das Namensverzeichnis gestattet eine schnelle und eindeutige Zuordnung zu jedem Zitat und verdient Nachahmung.

Zusammenfassend: Ein sehr gründliches, gut lesbares Werk, das dem Fachmann eine Fülle neuer, wertvoller Informationen gibt, darüber hinaus aber auch als Lehrbuch sehr geeignet ist.

R. Schlögl

Untersuchungen an kupferdotiertem Wismuttellurid Bi_2Te_3

Von

K. WEISS, P. FIELDING und F. A. KRÖGER*

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. Mai 1960)

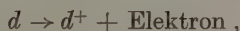
Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß von Kupfer auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ untersucht. Die Annahme, daß Kupfer vollständig interstitiell eingebaut wird, erklärt die Meßergebnisse nicht befriedigend. Zum Verständnis des Verhaltens von gelöstem Kupfer kann man der Schichtstruktur, sowie der damit verbundenen Anisotropie des Wirtsgitters Rechnung tragen.

Einleitung

Der Einfluß von Kupfer auf die elektrischen Eigenschaften von Bi_2Te_3 ist bereits von anderen^{1,2,3,4} erkannt worden. Demnach wirkt Kupfer als Donor. Von GORDYOKOVA u. a.^{3,4} liegen systematische Untersuchungen über die Dotierung von Bi_2Te_3 , sowie des Mischkristalls $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 20\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$, mit Cu aus der Schmelze vor.

Wird ein Donor d in ein beliebiges p -leitendes Material eingebaut, und es ist weiterhin die Möglichkeit zur Dissoziation gegeben:



so wird die Elektronenkonzentration des Ausgangsmaterials erhöht. Zur Berechnung der Elektronenkonzentration in Abhängigkeit von der zugefügten Menge Dotierung kann man zunächst annehmen:

* Zentrallaboratorium der Allgemeinen Deutschen Philips Industrie, Aachen (w.), University of Armidale, Armidale (NSW), Australia (F.) und Mullard Research Laboratories, Salfords, Nr. Redhill, Surrey, England (K.).

¹ J. R. DRABBLE, D. GROVES and R. WOLFE, Proc. Physic. Soc. **71** (1958) 430.

² D. R. MANSFIELD and W. WILLIAMS, Proc. Physic. Soc. **72** (1958) 733.

³ G. N. GORDYOKOVA, G. V. KOKOSH und S. S. SINANI, Zhur. tekhn. Fiz. USSR **28** (1958) 1.

⁴ G. N. GORDYOKOVA und S. S. SINANI, Sov. Phys. Tech. Phys. **3** (1958) 908.

a) vollständige Dissoziation;

b) keine chemische Reaktion unter Bildung einer neuen Phase oder Besetzung von regulären Gitterplätzen, d. h. Einbau auf Zwischen-gitterplätzen.

Die elektrische Leitfähigkeit eines gemischten Leiters wird beschrieben durch

$$\sigma \sim \mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p. \quad (1a)$$

n und p sind die Elektronen- bzw. Defektelektronenkonzentrationen, μ_n und μ_p die zugehörigen Beweglichkeiten. Zur dimensionslosen Darstellung hat sich die Größe σ/σ° bewährt⁵. σ° ist die Leitfähigkeit des jeweiligen undotierten Materials:

$$\sigma/\sigma^\circ = (\mu_n n + \mu_p p)/(\mu_n^\circ n^\circ + \mu_p^\circ p^\circ). \quad (1b)$$

Nimmt man an, daß sich die Beweglichkeiten im dotierten Kristall wenig von der des undotierten Materials unterscheiden*, so erhält man nach Einführen von

$$n p = n^\circ p^\circ = K \quad (1c)$$

die Elektronenkonzentration im Leitfähigkeitsminimum:

$$n_{\min} = (K \cdot \mu_p/\mu_n)^{1/2}. \quad (1d)$$

Die Tiefe des Leitfähigkeitsminimum ergibt sich zu:

$$\sigma/\sigma^\circ|_{\min} = 2 p^\circ (K \cdot \mu_n/\mu_p)^{1/2}/(p^{\circ 2} + K \mu_n/\mu_p). \quad (1e)$$

Gl. (1e) ist nicht von der Donorkonzentration abhängig und erlaubt bei Kenntnis von μ_n/μ_p und p° die Berechnung von K .

Die Thermokraft eines Halbleiters im Gebiet gemischter Leitung wird beschrieben durch⁶:

$$e \Theta T = \frac{\alpha_n}{\sigma} \left(\frac{1}{2} E_g - \varepsilon + \alpha_n \right) - \frac{\sigma_p}{\sigma} \left(\frac{1}{2} E_g + \varepsilon + \alpha_p \right). \quad (2a)$$

α_n und α_p sind die Überführungswärmen, E_g der Bandabstand. ε ist die Lage des FERMI-Niveaus relativ zur Mitte des verbotenen Bandes, e

* Vermutlich ist das Verhältnis μ_p/μ_n noch unempfindlicher gegen Störionen. p° ist nicht die Trägerkonzentration der Eigenleitung.

⁵ E. KOCH und C. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. B 38 (1937) 295.

⁶ O. MADELUNG, Z. Naturforsch. 9a (1954) 667.

die Elementarladung, T die absolute Temperatur und Θ die Thermokraft. σ_n bzw. σ_p sind die Teilleitfähigkeiten der Elektronen und Defektelektronen.

Die Thermokräfte in den Extrema Θ_{extr} lassen sich darstellen⁷ durch:

$$\frac{e}{k} \Theta_{extr}^{(p,n)} = \left\{ F\left(\frac{E_g}{kT}, r\right) + \frac{3}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} + \frac{1}{2} \ln \frac{\mu_p}{\mu_n} \right\}. \quad (2b)$$

k ist die BOLTZMANNsche Konstante und m_n^*/m_p^* das Verhältnis der effektiven Massen. $F(E_g/kT, r)$ ist die Lösung des FERMI-Integrals. Sie hat die Form

$$F(E_g/kT, r) = \beta/4 - \frac{1}{2} \ln \beta \cdot \frac{1}{2\beta}, \quad (2c)$$

wobei

$$\beta = 2 \left(\frac{E_g}{kT} + 3 + 2r \right) \quad (2d)$$

ist. r ist der Streuexponent der freien Weglänge für den Energie-transport. Für Streuung an Phononen wird

$$r \cong 0,5,$$

Streuung an ionisierten Verunreinigungen (impurity scattering) ergibt

$$r \cong 1,5.$$

Experimentelles

Durch Zonenschmelzen von stöchiometrischem Bi_2Te_3 erhält man mehr oder weniger gut einkristallines p -Material^{1,8,9}.

Aus den oft stark verzwilligten Barren wurden Einkristalle von etwa $10 \times 2 \times 2$ mm herauspräpariert. Wegen der leichten Spaltbarkeit mußte jede Probe unter dem Mikroskop auf Spalten, welche dem Auge nicht sichtbar waren, untersucht werden. Vorsichtiges Ätzen mit verdünntem Königswasser legte oft durch Schleifstaub verschmierte Risse frei und erleichterte das Auffinden von Zerklüftungen. Bei allen Manipulationen wurden die Kristalle möglichst schonend behandelt,

⁷ S. V. AIRAPETIANTS und B. A. EFIMOVA, Sov. Phys. Tech. Phys. **3** (1958) 1632.

⁸ J. R. DRABBLE, Proc. Phys. Soc. **72** (1958) 380.

⁹ H. J. GOLDSMID, Proc. Phys. Soc. **71** (1958) 633.

da mechanische Beanspruchung die elektrischen Eigenschaften beeinflußt^{10*}.

Der HALL-Koeffizient wurde bei Zimmertemperatur mit einer Gleichstrommethode bestimmt. Die magnetische Flußrichtung war senkrecht, die Stromrichtung parallel zu den Spaltflächen. Zur Ermittlung des Widerstandes wurde der Spannungsabfall über der Probe mit Hilfe eines Kompensators gemessen. OHmsche Kontakte konnten manchmal durch Anschweißen von Kontaktfederchen (Molybdän) mittels einer Kondensator-Entladung erhalten werden².

Verschiedentlich wurden die Kontaktstellen elektrolytisch mit Silber (aus einer Ag_2SO_4 -Lösung) bedeckt. Auf $n-Bi_2Te_3$ konnten OHmsche Kontakte auch durch Zersetzung von verdünntem $AuCl_3$ erhalten werden. Vermutlich bilden sich durch chemische Umsetzung mit $AuCl_3$ unter der entstehenden Goldschicht dünne n -leitende Lagen, denn auf p -Material gehorchen derartige Kontakte nicht mehr dem OHmschen Gesetz¹¹.

Vor dem Tempern wurden alle Kontakte abgeätzt, um Eindiffusion des Kontaktmetalls zu vermeiden.

Dotierte Kristalle mußten wegen der schnell verlaufenden Segregation des Kupfers rasch zur Messung kommen. Die Vorbereitung einer Leitfähigkeitsmessung nahm wegen der Herstellung und Überprüfung der Kontakte mindestens 5, meistens 10 Minuten oder mehr in Anspruch.

Die Messung der Thermokraft bei Zimmertemperatur wurde in einem Apparat ausgeführt, der im wesentlichen aus zwei verschiebbaren Graphitblöcken bestand. Eines der Blöckchen war heizbar. An den Stirnflächen der Graphitstäbe befanden sich Grübchen zur Aufnahme des Kristalls, welche mit einer $Ga-In$ -Legierung gefüllt waren. Gegenüber reinem Ga erstarrt die Legierung (wenig In , Smp. $35^\circ C$) ohne Unterkühlung, benetzt die Kristalloberflächen besser als reines Ga und ermöglicht guten elektrischen und Wärmekontakt.

Zur Messung der Thermokraft wurde ein Ende des Kristalls annähernd auf Zimmertemperatur gehalten. Die Temperatur des geheizten Blocks konnte 10° bis 40° über Zimmertemperatur eingestellt

* Einige Experimente zeigten, daß die Thermokraft durch mechanische Beanspruchung beeinflußt wird. Manchmal waren die Effekte reversibel, d. h. nach Entlastung konnte die ursprüngliche Thermokraft zurückerhalten werden.

¹⁰ T. LAGRENAUDIE, Phys. Radium 18 (1957) 181.

¹¹ D. DE NOBEL, Philips Res. Rep. 14 (1959) 361.

werden, jedoch wurden kleinere Temperaturdifferenzen² vorgezogen. Die Thermospannungen wurden mit Hilfe eines Kompensators bestimmt. Ein ähnlicher Apparat ist von DE NOBEL¹¹ beschrieben worden.

Da zur Bestimmung der Thermokraft Kontakte unnötig waren, verkürzte sich die zur Messung benötigte Zeit auf ein bis zwei Minuten.

Die Dotierung geschah wie folgt: Nach Ätzen mit stark verdünntem Königswasser (vorheriges Ätzen mit einer Lösung von $NaOH/Na_2SO_4$ verbesserte die Wirkung des Königswassers aus unbekannten Gründen) wurde die gewünschte Kupfermenge aufelektrolysiert. Auf unbehandelten Oberflächen haftet Kupfer nicht gut. Die aufgebrachte Kupfermenge kann quantitativ aus der durchgeflossenen Strommenge berechnet werden, wenn die Stromdichte unter $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ bleibt.

Nach der Elektrolyse wurden die Proben getrocknet und 16 Stunden im langsamen H_2/N_2 -Strom bei 200 bis 250°C getempert. Die Gleichgewichtslöslichkeit von Cu unter diesen Bedingungen wurde spektrochemisch zu rund $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt.

Abgeschreckt wurde auf zwei verschiedene Arten:

- a) Schnelle Abkühlung durch Einwerfen der Proben in schwach angesäuertes Wasser und
- b) langsame Abkühlung (in ein oder zwei Minuten von 250°C auf Zimmertemperatur) durch Herausziehen des Probenhalters aus dem Ofen und Überleiten eines heftigen Wasserstoffstroms.

Die Ergebnisse beider Methoden unterscheiden sich nicht nennenswert. Methode a) wurde vorgezogen, weil die Abkühlbedingungen besser definiert waren.

Ergebnisse

Leitfähigkeit und Thermokraft als Funktion der Gesamt-Kupferkonzentration gleich nach dem Abschrecken sind in Abb. 1 dargestellt. Die Leitfähigkeitskurve zeigt ein flaches Minimum. Die Thermokraft nimmt mit steigendem Kupfergehalt zunächst zu und geht dann durch Null. Das ursprüngliche p -Material ist n -leitend geworden. Die Meßwerte gelten für Zimmertemperatur.

Die nicht unbeträchtliche Streuung der Meßpunkte kann möglicherweise durch Segregation noch vor und während der Messung oder durch unkontrollierbare Einflüsse beim Abschrecken verursacht worden sein. Hinzu kommen Fehler bei den elektrischen Messungen.

In den Abb. 2a und 2b ist σ/σ° und Θ von abgeschreckten Proben als Funktion der Zeit bei Zimmertemperatur dargestellt worden. Die Kristalle enthielten annähernd dieselben Kupfermengen. Durch Segregation kann man bei Zimmertemperatur langsam variierende Dotierungskonzentrationen einstellen und kommt zu besseren Werten

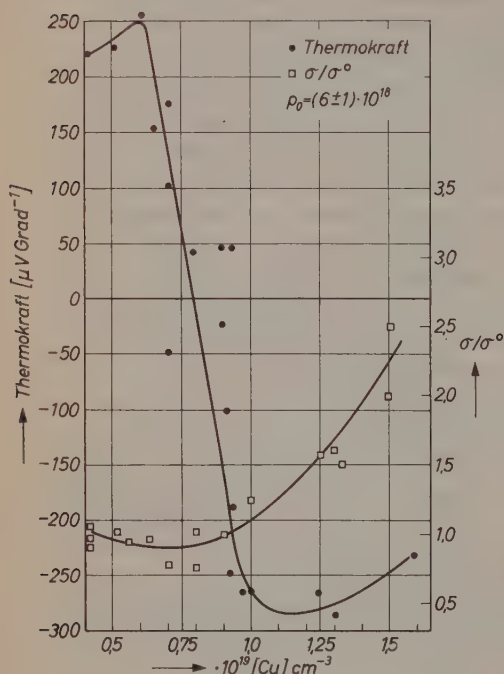


Abb. 1. Thermokraft Θ und relative Leitfähigkeit σ/σ° von $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ als Funktion des Kupfergehaltes. Messungen an abgeschreckten Proben bei Zimmertemperatur

für die Tiefe des Leitfähigkeitsminimums und die Extrema der Thermokraft als bei abgeschreckten Proben. Die Dotierungskonzentrationen bleiben jedoch unbekannt. $\sigma/\sigma^\circ|_{\min}$ reicht zur Berechnung von K aus. Die Zeitabhängigkeit der Thermokraft verschieden hoch dotierter Proben ist in Abb. 3 dargestellt. Probe 4 in Abb. 3 erreicht keinen Extremwert, weil die Versuchsdauer zu kurz war. Meßwerte sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Die Angaben beziehen sich auf Zimmertemperatur.

In Tab. 1 finden sich einige Angaben über Mikrohärte und Spaltbarkeit verschieden hoch dotierter Proben. Aussagen über Thermokraft und Nachbehandlung stehen in der letzten Spalte der Tabelle.

Diskussion der Ergebnisse

DRABBLE u. a.^{1,7,12} berechneten unter Berücksichtigung der Kristallanisotropie aus dem HALL-Effekt und der elektrischen Leitfähigkeit die Trägerbeweglichkeiten und deren effektive Massen. Bei

¹² J. R. DRABBLE and R. WOLFE, Proc. physic. Soc. Sect. B 69 (1956) 1101.

Zimmertemperatur findet man:

$$\mu_p = 450 \pm 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \mu_n = 1250 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$\frac{m_p^*}{m_0} = 0,6 \quad \frac{m_n^*}{m_0} = 0,5.$$

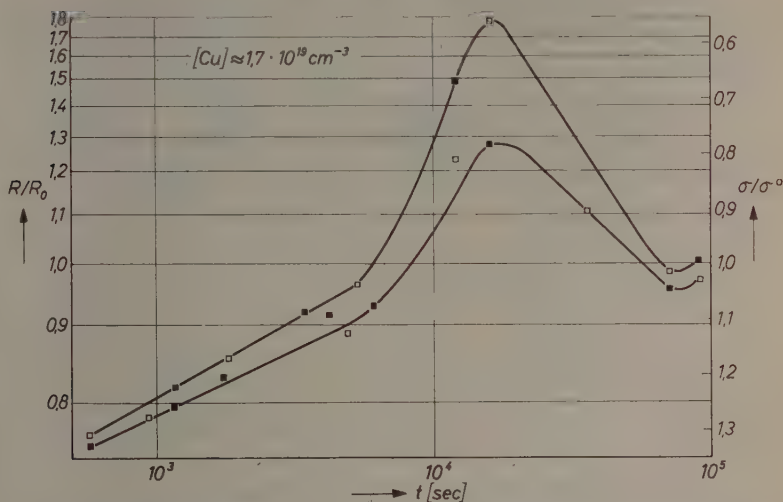


Abb. 2a. Die Thermokraft von zwei annähernd gleichdotierten p - Bi_2Te_3 -Einkristallen in Abhängigkeit von der Zeit. Dotierung $[Cu]_0 \approx 1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Kupfer

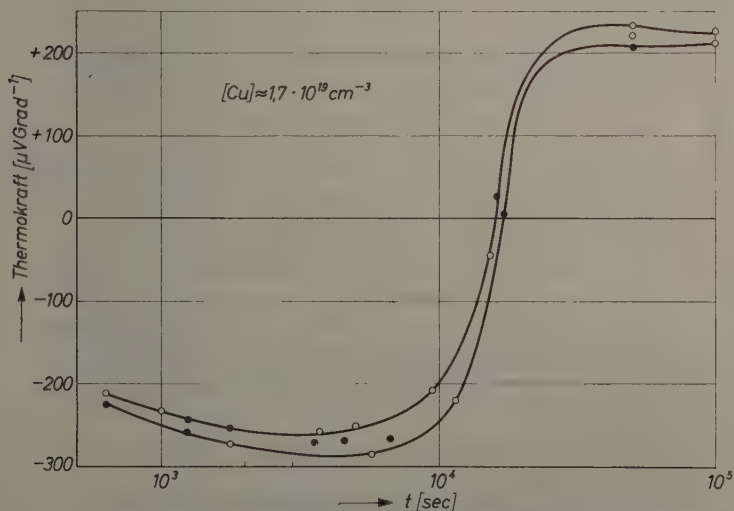


Abb. 2b. Relative Leitfähigkeit derselben Proben in Abhängigkeit von der Zeit

Aus elektrischen und optischen Messungen verschiedener Autoren^{6,9,13,14,15,16,17,18,19} folgt ein Bandabstand (bei Zimmertemperatur) von 0,3 bis 0,13 eV. Die meisten Werte liegen um 0,15 eV.

Die folgenden Rechnungen wurden mit dem ursprünglich *p*-leitenden Material ausgeführt. Die Berechnung der Trägerdichte erfolgte

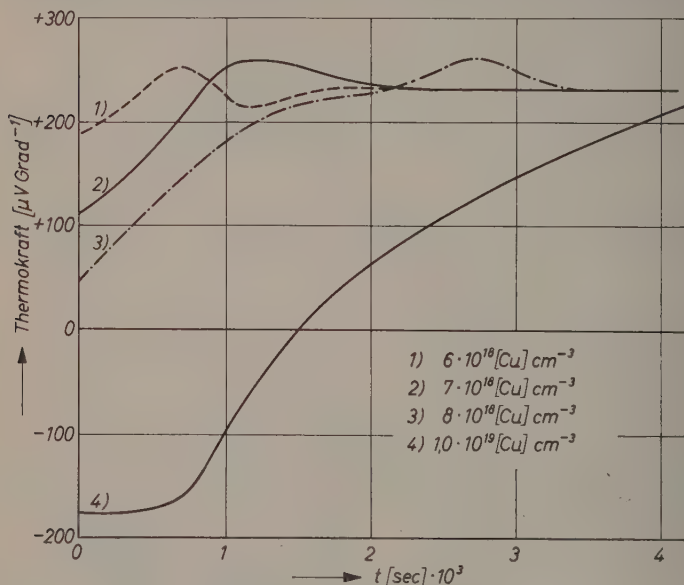


Abb. 3. Thermokraft verschieden hoch dotierter Proben als Funktion der Zeit; Messungen bei Zimmertemperatur

aus den Hallkoeffizienten und Leitfähigkeit, wobei der Kristall-anisotropie Rechnung getragen wurde^{1,8,12}:

$$p^0 = (6 \pm 1) 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$E_g = 0,15 \text{ eV.}$$

¹³ R. M. VLASOVA und L. S. STIL'BANS, Zhur. Fiz. Tekh. Fiz. **25** (1955) 569.

¹⁴ S. SHIGEMOTO and S. MORI, J. Phys. Soc. Japan **12** (1956) 915.

¹⁵ P. P. KONOROV, Sov. Phys. Tech. Phys. **1** (1957) 1365, 1371.

¹⁶ T. C. HARMAN, B. PARIS, S. E. MILLER and H. L. GOERING, J. Phys. Chem. Solids **2** (1957) 181.

¹⁷ J. BLACK, E. M. CONWELL, L. SEIGLE and C. W. SPENCER, J. Phys. Chem. Solids **2** (1957) 240.

¹⁸ C. B. SATTERTHWAITE and R. W. URE, Physic. Rev. **103** (1957) 1164.

¹⁹ G. I. AUSTIN, Proc. Physic. Soc. **72** (1958) 545.

Aus der Tiefe des Leitfähigkeitsminimums $\sigma/\sigma^\circ|_{\min} = 0,7 \pm 0,1$ erhält man nach Gl. (1e):

$$n \cdot p = K = (1,5 \pm 0,5) 10^{36} \text{ cm}^{-6}.$$

Tabelle 1. Mikrohärtte und Thermokraft von dotiertem und undotiertem Bi_2Te_3

Gesamtgehalt an Cu cm ⁻³	Thermokraft $\mu\text{V}/\text{Grad}$	Mikrohärtte Grad Vickers	Behandlung, Spaltbarkeit
—	+ 230	21 ± 2	leicht spaltbar
$4 \cdot 10^{18}$	+ 230	26 ± 2	abgeschreckt, schlecht spaltbar
$6 \cdot 10^{18}$	+ 170	30 ± 4	abgeschreckt, schlecht spaltbar
$1,8 \cdot 10^{19}$	- 240	50 ± 8	abgeschreckt, spröde, schlecht spaltbar
	0	40 ± 5	segregiert, schlecht spaltbar, spröde
	+ 200	30 ± 3	segregiert, schlecht spaltbar, nicht spröde
	+ 230	28 ± 3	segregiert, schlecht spaltbar, nicht spröde

Dieser Wert stimmt gut mit dem von SATTERTHWAITTE und URE¹⁸ gefundenen

$$K = 1,2 \cdot 10^{36} \text{ cm}^{-6}$$

überein.

Mit Hilfe von K kann man $\frac{\sigma}{\sigma^\circ}$ als Funktion des Kupfergehaltes berechnen: Abb.4. Dabei wurde angenommen, daß jedes gelöste Kupferatom ein Leitungselektron abgibt. Die Übereinstimmung zwischen berechneter und experimentell gefundener Kurve ist unbefriedigend.

Die Thermokraft in den Extremwerten ergibt mit den oben aufgeführten effektiven Massen und Beweglichkeiten nach Gl. (2b)

$$\Theta_{\max} = + 240 \frac{\mu V}{\text{Grad}} \text{ und } F(E_g/kT, r) = 2,76$$

$$\Theta_{\min} = - 280 \frac{\mu V}{\text{Grad}} \text{ und } F(E_g/kT, r) = 3,28.$$

Setzt man für $E_g = 0,15$ eV ein, so bekommt man

$$r_{\max} = 1,42 \text{ und } r_{\min} = 0,94.$$

Diese Zahlenwerte für r lassen den Schluß zu, daß die Streuung der Elektronen hauptsächlich an geladenen Störstellen erfolgt.

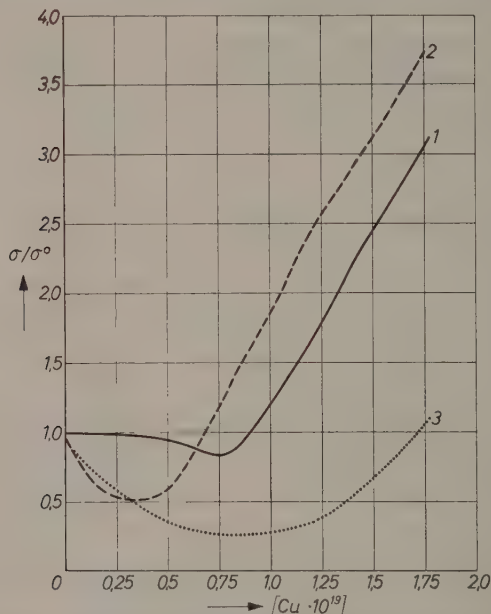


Abb. 4. Vergleich zwischen experimentell gefundenem berechnetem σ/σ^0 (bei Zimmertemperatur) als Funktion des Kupfergehaltes. 1. experimentell, 2. berechnet nach DRABBLE¹ unter Berücksichtigung der Kristall-Anisotropie, 3. ohne Korrektur berechnet

Zur Berechnung der Elektronenkonzentration in den Extrema der Thermokraft kann man einführen

$$n = N_0 \left(\frac{m_n^*}{m_0} \right)^{3/2} e^{-(E_g/2 - \varepsilon)/kT}$$

$$p = N_0 \left(\frac{m_p^*}{m_0} \right)^{3/2} e^{-(E_g/2 + \varepsilon)/kT}$$

und die entsprechende Umformung der Gl. (2a) unter Verwendung von

$$\frac{\mu_n}{\mu_p} \cdot \frac{n}{p} = \text{const} \cdot e^{2\varepsilon/kT} = x$$

erhält man mit $d\Theta/dx = 0$:

$$\frac{x_{\min}}{x_{\max}} = \frac{(2c - kT) \pm \sqrt{(kT - 2c)^2 - k^2 T^2}}{kT}$$

mit $c = E_g/2 + \alpha_p = E_g/2 + \alpha_n$. Mit $E_g/2 = 3kT$ und $\alpha_n = \alpha_p = 2kT$ bekommt man

$$x_{\max} = 0,05, n_{\max} = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}, [Cu]_{\max} = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$x_{\min} = 17,95, n_{\min} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}, [Cu]_{\min} = 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}.$$

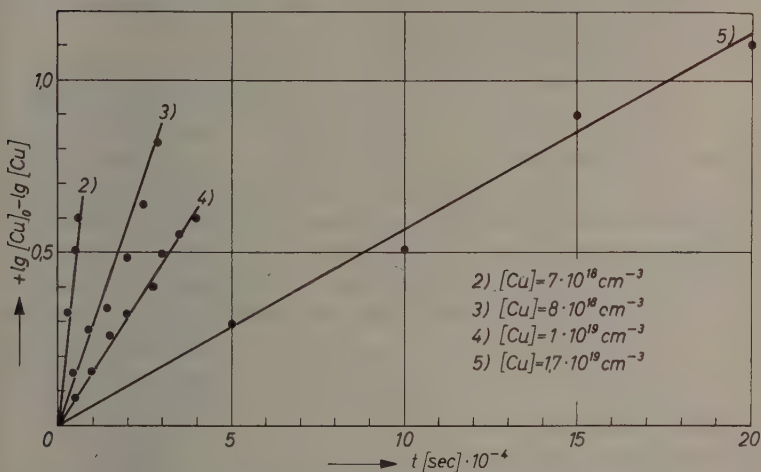


Abb. 5. Die Abhängigkeit der elektrisch wirksamen Kupferkonzentration in $p-Bi_2Te_3$ von der Zeit bei Zimmertemperatur

Experimentell wurde gefunden:

$$[Cu]_{\max} = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ und } [Cu]_{\min} = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

Der Abstand der Extrema ist in beiden Fällen annähernd derselbe $\simeq 6 \cdot 10^{18}$. Die Absolutwerte der Kupferkonzentrationen sind jedoch um das zwei- bis vierfache höher als berechnet.

Aus den Thermokraftmessungen an abgeschreckten Proben lassen sich einige Angaben über die Segregation von gelöstem Kupfer machen. Die abgeschreckten Proben sind bei Zimmertemperatur übersättigt. In Abb. 5 sind einige Meßwerte aufgetragen, welche erlauben, Einflüsse verschieden hoher Dotierungskonzentrationen auf die Segregationsgeschwindigkeit festzustellen (Abb. 2a, 2b, 3).

Zur Ermittlung der Kupferkonzentration wurde die in Abb. 1 gefundene Abhängigkeit der Thermokraft vom Kupfergehalt verwendet. Die Kupferkonzentration als Funktion der Zeit läßt sich gut darstellen durch:

$$\log [Cu] = \log [Cu]_0 - Rt,$$

wobei $[Cu]_0$ die Netto-Kupferkonzentration ist. Wie aus Abb. 6 ersichtlich, hängt die Segregationskonstante „ R “ von $[Cu]_0$ ab. Die

Segregation geht bei höheren Dotierungskonzentrationen langsamer als bei kleineren (Abb. 6).

Einige Ansätze zur Kritik können in den folgenden Punkten gesehen werden:

a) Durch unkontrollierbare Segregation beim Abschrecken und den Vorbehandlungen zur Messung ist bereits elektrisch wirksames Kupfer verloren gegangen. Dem steht gegenüber, daß der berechnete Abstand der Thermokraft-Extremwerte mit den gefundenen Werten gut übereinstimmt während die Absolutwerte um einen konstanten Betrag von $[Cu] \approx 6 \cdot 10^{18}$ verschoben sind. Die Verschiebung ist nicht verständlich, weil die Segregationsgeschwindigkeit von der Ausgangskonzentration abhängt, d. h. die Segregationsverluste hätten bei kleineren Kupferkonzentrationen größer sein müssen.

b) Die Korrektur nach DRABBLE^{1,8} berücksichtigt die Kristallanisotropie des Bi_2Te_3 bei der Auswertung von HALL-Messungen. Man erhält die effektiven Massen und die Beweglichkeiten der Ladungsträger parallel zu den Spaltflächen. In die Auswertung der Thermokraftmessungen bzw. Leitfähigkeitsmessungen gehen die Verhältnisse m_n^*/m_p^* und μ_n/μ_p ein. Man kann annehmen, daß diese Verhältnisse auch bei Veränderung der Anisotropie des Streumechanismus nicht stark beeinflusst werden.

c) Durch den Einbau von viel Kupfer kann die Strukturanisotropie des Bi_2Te_3 bereits verändert worden sein. Hierfür sprechen zwei Beobachtungen:

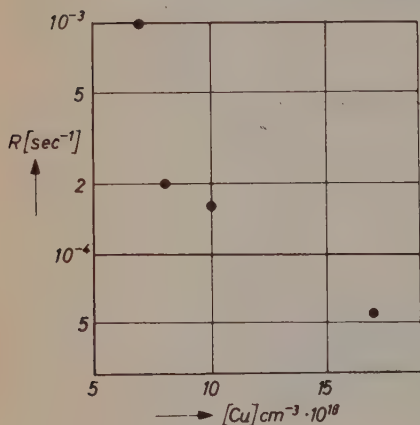
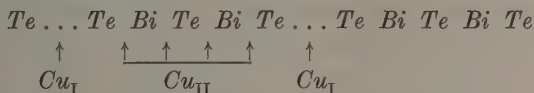


Abb. 6. Die Abhängigkeit der Konstanten R aus $-\lg [Cu]_0 + \lg [Cu] = Rt$ von $[Cu]_0$

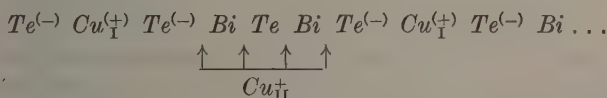
1. Die Spaltbarkeit von dotiertem Bi_2Te_3 ist auch dann noch sehr schlecht, wenn der Kristall sein elektrisch wirksames Kupfer verloren hat.

2. Die Segregationsgeschwindigkeit von hochdotierten Proben ist merklich langsamer als bei geringeren Dotierungen.

Sowohl 1. als auch 2. lassen vermuten, daß Kupfer nicht nur interstitiell eingebaut wird. Bi_2Te_3 besitzt eine sehr ausgeprägte Schichtstruktur^{6, 20, 21, 22, 23, 24, 25}. Die Atomanordnung im Gitter kann schematisch durch eine Folge



beschrieben werden. Kupfer kann nun — wenn man von einem substitutionellen Einbau absieht — entweder zwischen den Schichten (Cu_I) oder in den Schichten (Cu_{II}) eingebaut werden. Cu_I hat als nächste Nachbarn nur Te -Atome, Cu_{II} in jedem Fall Te - und Bi -Atome. Es scheint plausibel, daß Cu_I stärker ionisiert ist als Cu_{II} , und man könnte vermuten, daß Cu_I eine stärkere Bindung der Schichten aneinander bewirkt:



Dieses Modell könnte die Abnahme der Spaltbarkeit, Zunahme der Härte und weiter die Tatsache, daß anscheinend nicht jedes gelöste Kupfer ein Leitungselektron abgibt, erklären. Wird nämlich ein Kupferatom zwischen den Schichten zur Bindung beansprucht, dann muß hierdurch nicht unbedingt ein Donorniveau im Leitungsband des Bi_2Te_3 entstehen bzw. gefüllt werden*.

* Ob Cu_I^{+} die Annahme eines Zweibandmodells (Impurity band conduction) rechtfertigt, sei dahingestellt.

²⁰ P. W. LANGE, *Naturwissenschaften* **27** (1939) 133.

²¹ H. KREBS, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **61** (1957) 925.

²² E. MOOSER and W. B. PEARSON, *Canad. J. Physics* **34** (1956) 1369.

²³ J. R. DRABBLE and C. H. L. GOODMAN, *J. Phys. Chem. Solids* **7** (1958) 142.

²⁴ E. MOOSER and W. B. PEARSON, *J. Phys. Chem. Solids* **7** (1958) 65.

²⁵ M. H. FRANCOMBE, *Brit. J. Appl. Physics* **9** (1958) 415.

Die Konsequenzen dieses Modells für Diffusion, auch für die Segregation, sind dann:

Da Cu_I vermutlich fester im Wirtsgitter untergebracht ist als Cu_{II} (interstitiell), wird gelöstes Cu_{II} versuchen, Cu_I -Plätze einzunehmen, und zwar bis zur Sättigung des Zwischenschichtenraumes. Die Diffusionswege senkrecht zu den Schichten (Spaltflächen) sind kurz, und die makroskopische Abscheidung von Kupfer aus einem übersättigten Kristall geschieht bevorzugt auf den Spaltflächen. Hierfür liegen Anzeichen vor.

Analoge Beobachtungen wurden bei der Abscheidung von Kupfer aus übersättigtem Germanium gemacht^{26,27}. Dort gehorchte die Konzentration des elektrisch aktiven Kupfers ebenfalls einer exponentiellen Abklingfunktion; Gitterstörungen wirkten als Rekombinationszentren. Sind die Dislokationen bereits durch rekombiniertes Kupfer beansprucht, verlängern sich die Diffusionswege. Beim Bi_2Te_3 wären an Stelle der Gitterstörungen die Zwischengitterplätze zu nennen. Ignoriert man Störungen, welche möglicherweise durch Keimbildung verursacht werden können, so kann man den Diffusionskoeffizienten für das interstitiell gelöste Kupfer abschätzen²⁶:

$$\frac{1}{R} \cdot D_{Cu_{II}} \approx L^2 \approx 1/Cu_I,$$

wobei L der gemittelte Weg eines Cu_{II} -Ions ist man erhält für $D_{Cu_{II}}$ ungefähr $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ bei Zimmertemperatur. Bei dieser Abschätzung wurde $\frac{1}{2} [Cu^+]_0 \approx [Cu_I^+]$ angenommen. Die Diffusionswege liegen bei einigen hundert Ångström.

²⁶ A. G. TWEET, Physic. Rev. **106** (1957) 221.

²⁷ P. PENNING, Philips Res. Rep. **13** (1958) 17.

Über das photochemische Verhalten von Fluorescein- und Acridinfarbstoffen

Von

VALENTIN ZANKER und WOLFRAM PETER

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. April 1960)

Das photochemische Verhalten der Farbstoffkationen und Dianionen von Fluorescein, Tetrachlorfluorescein, Eosin, Erythrosin sowie dem Kation von 2,7-Difluor-3,6-diaminoacridin wird bei Zimmertemperatur und Tieftemperatur (-183°C) mit und ohne Luftsauerstoff untersucht. Es wurden zwei verschiedene Reaktionsmechanismen des photochemischen Zerfalls beobachtet. Der eine bei Tieftemperatur, der direkt vom metastabilen Triplettzustand oder von dessen Anregungszuständen ausgeht und innermolekular zum Zerfall der Molekel in kleine Bruchstücke führt, der andere bei Normaltemperatur und O_2 -Anwesenheit, bei dem sich die Molekel im Triplettzustand zwischenmolekular mit O_2 umsetzt und sich zu einem Photooxydationsprodukt stabilisiert.

Frühere spektroskopische Untersuchungen an Acridin- und Fluoresceinfarbstoffkationen^{1,2} über die Triplett-Triplettabsorption bei Tieftemperatur ließen erkennen, daß bei intensiver und längerer Erregung neben dem reversiblen Kreisprozeß Singulettgrundzustand $\xrightarrow[\text{Abs.}]{h\nu}$ Singulettanregungszustand $\xrightarrow[\text{lungslos}]{\text{strahl-}}$ Triplettgrundzustand $\xrightarrow[\text{Phosphores.}]{h\nu}$ Singulettgrundzustand auch ein irreversibler Vorgang abläuft, der zum Abbau der Farbstoffmolekel führt. Dieses Verhalten der Farbstoffmolekeln ließ vermuten, daß bei Tieftemperatur ein Zusammenhang zwischen der photochemischen Stabilität und der Besetzung des durch die Phosphoreszenz sich anzeigenden Triplettzustandes besteht. Es schien uns deshalb interessant, weitere Vertreter aus der Farbstoffklasse der Fluoresceine auf ihr photochemisches Verhalten bei Tieftemperatur zu untersuchen, und diese Messungen auch unter

¹ V. ZANKER und E. MIETHKE, Z. Naturforsch. **12a** (1957) 385.

² V. ZANKER und E. MIETHKE, Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 1.

Eliminierung des gelösten O_2 , worauf früher nicht geachtet wurde, durchzuführen. Des weiteren wurde ein halogenierter Vertreter der Acridinfarbstoffe, das 2,7-Difluor-3,6-diaminoacridin, in die Untersuchungen einbezogen. Damit sollte überprüft werden, ob das photochemische Verhalten dieses fluorierten Acridinfarbstoffkations sich von dem früher untersuchten unhalogenierten 3,6-Diamino- bzw. 3,6-Bisdimethylaminoacridinkation* unterscheidet bzw. ob es sich in dieser Hinsicht den halogenierten Fluoresceinkationen anschließt.

Beschreibung der Versuche

Die Reindarstellung des verwendeten Fluoresceins erfolgte nach I. F. Mc Kenna und F. J. Sowa³. Es wurden Phthalsäureanhydrid und Resorcin in benzolischer Lösung mit BF_3 bei ca. $80^\circ C$ kondensiert. Eosin und Erythrosin wurde durch direkte Bromierung bzw. Jodierung des Fluoresceins dargestellt⁴. Beim 2,4,5,7-Tetrachlorfluorescein wurde von der 2,4-Dioxy-benzoylbenzoesäure ausgegangen, die mit Sulfurylchlorid zunächst zur 3,5-Dichlor-2,4-dioxybenzoyl-benzoesäure chloriert wurde. Anschließend erfolgte die Kondensation mit $ZnCl_2$ bei $240^\circ C$ zum entsprechenden Tetrachlorfluorescein⁵. Die Reinigung geschah durch Extraktion mit Äthanol, 2malige Kristallisation aus Eisessig und Säulenadsorptionschromatographie mit Al_2O_3 . Die Farbstoffe wurden aus Aceton/Amylalkohol (1:2) adsorbiert und mit Wasser eluiert. Die erstmalige Darstellung des 2,7-Difluor-3,6-diaminoacridins erfolgte aus 4-Fluor-1,3-diaminobenzol durch Kondensation mit wasserfreier Ameisensäure und $ZnCl_2$ bei $155^\circ C$. Die Reinigung erfolgte durch Extraktion mit *n*-Heptan und Behandlung mit Tierkohle⁶.

Als Lösungsmittel für die Messungen bei Zimmertemperatur diente bei den Fluoresceinkationen infolge ihrer hohen Azidität⁷ $10\ n\ H_2SO_4$, für die Tieftemperaturmessungen wurde Äthanol, das ca. 15 Gew.-% HCl -Gas enthielt, verwendet. Die Fluoresceindianionen wurden durch Lösung der Neutralform in $n/10\ NaOH$ hergestellt. Das Kation des 2,7-Difluor-3,6-diaminoacridins wurde durch Lösung der Base in Äthanol und Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gebildet. Die Farbstoff-

* Habil.-Arb. V. ZANKER, Fak. Allgem. Wissensch., T.H. München (1954).

³ J. Amer. Soc. **60** (1938) 124.

⁴ W. PETER, Dipl.-Arbeit, T.H. München (1957).

⁵ C. METTLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **45** (1912) 800.

⁶ W. PETER, Diss., T.H. München (1959).

⁷ V. ZANKER und W. PETER, Chem. Ber. (z. Z. im Druck).

konzentrationen betrugen $0,15 \cdot 10^{-4}$ bzw. $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Zur Messung der Lichtabsorption von 15000 bis 50000 cm^{-1} dienten das Zeiss-Spektralphotometer PMQII und das Zeiss-Registrierphotometer RPQ 20 A. Zur Messung der Ausbleichung wurde eine Osram-Hg-Höchstdrucklampe HBO 200 verwendet; die Filterung erfolgte durch CuSO_4 -Lösung in einer Glasküvette. Die Erregung erfolgte mit den Schwerpunkten $404 \text{ m}\mu$, $436 \text{ m}\mu$ und $365 \text{ m}\mu$, für die alle untersuchten Stoffe eine nahezu gleiche Absorptionsfähigkeit besitzen.

Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse

a) Ausbleichgeschwindigkeiten der Fluoresceinkationen und Dianionen in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur

In Abb. 1 sind zunächst die Ausbleichgeschwindigkeiten der Kationen in einer graphischen Darstellung – Abnahme der Extinktion E der längstwelligsten sichtbaren Bande gegen Belichtungszeit – angegeben. Wie man sieht, kann bei der photochemischen Bleichung der Fluoresceinkationen eine abnehmende Zerfallsgeschwindigkeit vom Tetrachlorfluorescein zum Erythrosin nachgewiesen werden. Dabei ist der Unterschied zwischen Eosin und Erythrosin am größten, denn letzteres erfährt innerhalb einer Belichtungszeit von 10 Stunden überhaupt keine photochemische Veränderung. Auffallend ist, wie aus den Abb. 2 bis 4 zu ersehen ist, daß im Spektralbereich von

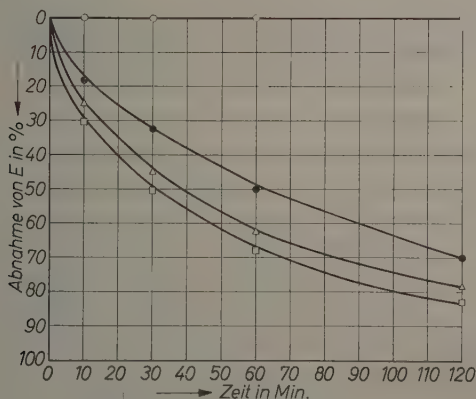


Abb. 1. Abnahme der Extinktion in Prozenten bei der Belichtung vom Tetrachlorfluoresceinkation ($\square - \square - \square$), Fluoresceinkation ($\Delta - \Delta - \Delta$), Eosinkation ($\bullet - \bullet - \bullet$) und Erythrosinkation ($\circ - \circ - \circ$) bei Zimmertemperatur und O_2 -Anwesenheit

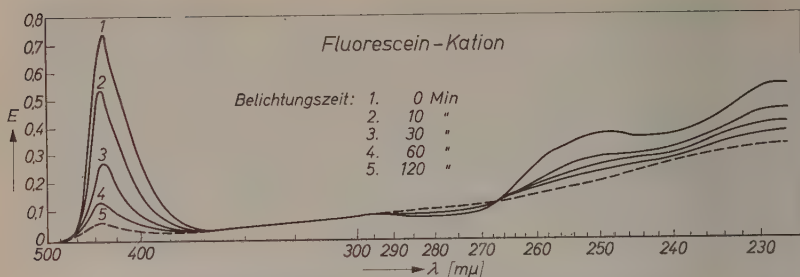


Abb.2. Photochemische Veränderung des Absorptionsspektrums des Fluoresceinkations bei Zimmertemperatur und O_2 -Anwesenheit in $10\ n\ H_2SO_4$. Konzentration $0,15 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

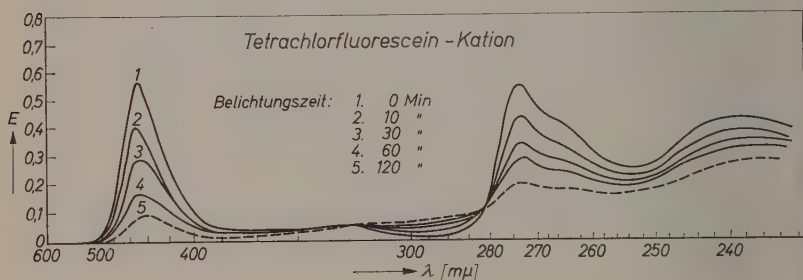


Abb.3. Photochemische Veränderung des Absorptionsspektrums des Tetrachlorfluoresceinkations bei Zimmertemperatur und O_2 -Anwesenheit in $10\ n\ H_2SO_4$. Konzentration $0,15 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

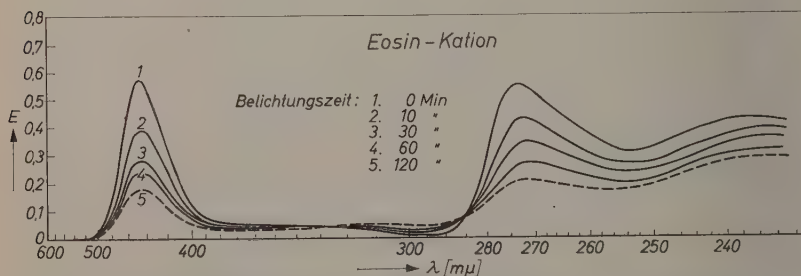


Abb.4. Photochemische Veränderung des Absorptionsspektrums des Eosinkations bei Zimmertemperatur und O_2 -Anwesenheit in $10\ n\ H_2SO_4$. Konzentration $0,15 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

500 bis 350 $m\mu$ und 260 bzw. 280 $m\mu$ bis 240 $m\mu$ eine Abnahme der Lichtabsorption stattfindet, während im dazwischen liegenden Bereich ein Absorptionsanstieg erfolgt. Dies führt bei 267 $m\mu$ (beim Fluorescein) bzw. 281 $m\mu$ (beim Tetrachlorfluorescein und Eosin) zur Ausbildung von isosbestischen Punkten. Ein zweiter Schnittpunkt liegt im Bereich von 290 bis 320 $m\mu$, dieser ist jedoch infolge des flachen Absorptionsverlaufes bei nichtlogarithmischer Darstellung in diesem Gebiet wenig ausgeprägt. Der Absorptionsanstieg sowie das Auftreten

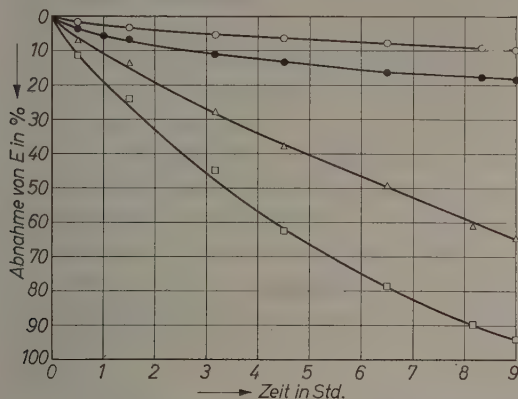


Abb. 5. Abnahme der Extinktion in Prozenten bei der Belichtung des Tetrachlorfluoresceindianions ($\square - \square - \square$), des Fluoresceindianions ($\Delta - \Delta - \Delta$), Eosindianions ($\bullet - \bullet - \bullet$) und Erythrosindianions ($\circ - \circ - \circ$) bei Zimmertemperatur und O_2 -Anwesenheit

der Schnittpunkte ist auf die Entstehung der bei der photochemischen Ausbleichung entstehenden Photooxydationsprodukte zurückzuführen.

Die Ausbleichgeschwindigkeiten der Dianionen verhalten sich bei Anwesenheit von O_2 umgekehrt wie die der Kationen. Dies ist bereits auch von anderen Autoren⁸ festgestellt worden. Die photochemische Stabilität nimmt hier vom Fluorescein zum Erythrosin ab. Abb. 5 zeigt hierfür eine zusammengefaßte Darstellung.

Die Belichtungsversuche an den Fluoresceinkationen und Dianionen unter Luftausschluß führten zum Ergebnis, daß nach 10stündiger Erregung praktisch keine Veränderung festgestellt werden konnte; beide prototropen Formen erweisen sich unter diesen Bedingungen als photostabil.

⁸ M. IMAMURA, J. of Institut of Polytechnics Japan **31** (1958) 62.

b) Photochemische Stabilität bei Normal- und Tieftemperatur in An- bzw. Abwesenheit von Luftsauerstoff in äthanolischer Lösung

Abb. 6a zeigt zunächst die Ausbleichgeschwindigkeiten für die Kationen des Fluoresceins, Erythrosins und 2,7-Difluor-3,6-diaminoacridins bei Zimmertemperatur und Anwesenheit von O_2 . Wie in wäßriger Lösung, so verhält sich auch hier das Erythrosin photo-

stabil, beim Fluorescein sind nach 1 Stunde ca. 25% zersetzt und der Acridinfarbstoff bleicht nach derselben Zeit um ca. 10% aus. Die Zerfallskurve des Fluoresceins ist mit der in Abb. 1 nicht zu vergleichen, da hier bei gleicher Erregungsintensität eine fast um den Faktor 10 vergrößerte Farbstoffkonzentration verwendet wurde. Bei Abwesenheit von O_2 bleiben die Ausgangsextinktionswerte aller drei Farbstoffe erhalten, es findet also keine Ausbleichung statt.

Die Verhältnisse bei Tieftemperatur in Anwesenheit von O_2 stellt Abb. 6b dar. Wie aus den Zerfallskurven dieser Kationen ersichtlich ist, läuft eigenartigerweise bei $-183^\circ C$ im eingefrorenen Zustand ein wesentlich schnellerer photochemischer Zerfall als bei Zimmertemperatur ab.

Entfernt man nun den Sauerstoff bei Normaltemperatur aus der Lösung, kühlt ab und belichtet wiederum die Lösung, dann zeigen sich Ergebnisse, wiesie in Abb. 6c für die drei Farbstoffe veranschaulicht sind. Durch Vergleich der Abb. 6c mit Abb. 6b ist zu erkennen, daß

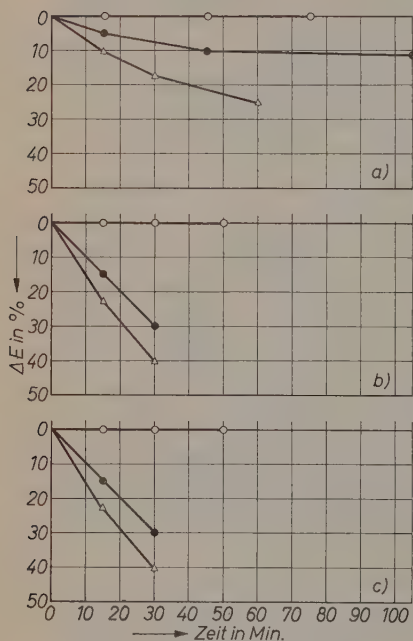


Abb. 6. Abnahme der Extinktion in Prozenten bei der Belichtung von Erythrosinkation ($\circ-\circ-\circ$), 2,7-Difluor-3,6-diaminoacridinkation ($\bullet-\bullet-\bullet$) und Fluoresceinkation ($\triangle-\triangle-\triangle$): a) bei Zimmertemperatur mit Luftsauerstoff unter Normalbedingungen gelöst, b) bei Tieftemperatur mit Luftsauerstoff und c) bei Tieftemperatur ohne Luftsauerstoff in äthanolischer Lösung mit 15 Gew.-% HCl -Gas. Konzentration 10^{-4} Mol/l

die Änderung der Extinktionswerte für die längstwellige sichtbare Bande für die jeweiligen Farbstoffe völlig identisch sind, d. h. daß die Photoreaktion bei Tieftemperatur von der Anwesenheit des Luft-sauerstoffes völlig unabhängig ist. Dies steht im deutlichen Gegensatz zu den Belichtungsversuchen bei Normaltemperatur, bei denen in Abwesenheit von Luftsauerstoff keine photochemische Veränderung festgestellt werden konnte.

Zusammenfassende Betrachtung der Meßergebnisse

Wie die im vorhergehenden Abschnitt dargelegten experimentellen Befunde erkennen lassen, sind für die Photochemie der untersuchten Farbstoffmolekeln zwei verschiedene Reaktionsmechanismen in Betracht zu ziehen, und zwar je nachdem die photochemische Erregung bei Normaltemperatur in fluidem Medium und O_2 -Anwesenheit oder bei Tieftemperatur in glasartig erstarrtem Medium durchgeführt wird. Bei Normaltemperatur haben die Versuche gezeigt, daß die photochemische Instabilität der Fluoresceinfarbstoffkationen und Dianionen an die Gegenwart von O_2 gebunden ist. Daraus geht hervor, daß die O_2 -Molekel an der Ausbleichreaktion beteiligt sein muß. Im SCHENCKschen Sinne⁹ kann man sich vorstellen, daß die im Triplettzustand vorliegende O_2 -Molekel sich an die C-Radikalstelle des diradikalischen Triplettzustandes des Fluoresceinfarbstoffes anlagert und die damit verbundene Änderung des Bindungszustandes, wie sie durch den Übergang vom trivalenten zum tetravalenten C-Atom des mittleren Ringes oder die weitere Stabilisierung dieses Exoperoxydes zu einem tri- oder niedrigergliedrigen System darzustellen ist, zum Verlust der langwelligen Absorption führt. Die Untersuchungen über die Struktur des stabilen Endproduktes dieses Photooxydationsprozesses stehen bisher jedoch noch aus.

Bei Tieftemperatur zeigt der experimentelle Befund, daß sich der halogenierte Acridinfarbstoff in photochemischer Hinsicht von den früher untersuchten nichthalogenierten Vertretern und auch von den halogenierten Fluoresceinen in der Zerfallsart nicht und im zeitlichen Zerfallsgrad nur wenig unterscheidet. Die Ergebnisse mit und ohne O_2 weisen zunächst darauf hin, daß bei diesem Zerfallsprozeß der Sauerstoff an der Reaktion nicht beteiligt ist. Obwohl die angeregten Farbstoffmolekeln unter diesen Bedingungen nicht mit der Um-

⁹ G. O. SCHENCK, *Naturwissenschaften* **40** (1953) 205, 229.

gebung in Wechselwirkung treten können, erfolgt der Ausbleichungsvorgang wesentlich rascher. Hier muß also ein Zerfallsvorgang vorliegen, der von der angeregten Molekel selbst ausgeht und rein monomolekularer Natur ist. Bekanntlich zeigen alle Kationen der Fluorescein- und Acridinfarbstoffe unter diesen Bedingungen eine erstaunlich langlebige ($\tau_H = 1 - 2$ Sekunden) Phosphoreszenz. Diese Phosphoreszenz deutet darauf hin, daß der Triplettzustand besetzt und unter diesen Bedingungen des glasartigen Einfrierens bei Tieftemperatur die natürliche Lebensdauer des Triplettzustandes erreicht wird, so daß eine Strahlungs-Interkombination Triplett \rightarrow Singulett erfolgt. Nachdem der Zerfall innermolekular sein muß — bei Normaltemperatur und O_2 -Ausschluß erfolgt an der gleichen Molekel kein photochemischer Zerfall —, ist zu folgern, daß die Instabilität nur durch den sich in der Phosphoreszenz zeigenden diradikalischen Triplettzustand oder, im zunehmenden Maße, durch das Erreichen der höheren Triplettzustände nach Absorption eines weiteren Erregerlichtquanten im Triplettbereich bedingt ist. Dies würde bedeuten, daß, je größer die Gleichgewichtskonzentration für den phosphoreszierenden Triplettzustand bei entsprechender Erregung ist und ein je höheres Niveau des Triplettanregungsbereiches nach der sekundären Lichtabsorption eines Erregerlichtquanten erreicht wird, ein um so rascherer Zerfall für eine Molekelart bei einer gegebenen Konzentration festgestellt werden muß. Ein derartiger Zusammenhang ist bei den früher untersuchten 3,6-Diamino- und 3,6-Bisdimethylaminoacridinen ermittelt worden. Bei den halogenierten Acridinfarbstoffen und den Fluoresceinen sind derartige Untersuchungen im Gange. Über diese Ergebnisse wird in einer später folgenden Arbeit berichtet.

	Phosphoreszenz- anteil der Lumineszenz %	Lebensdauer der Phosphoreszenz Sekunden
Fluoresceinkation	20	1,5
Tetrachlorfluoresceinkation	90	0,2
Eosinkation	100	0,02
Erythrosinkation	100	0,001
Fluoresceindianion	0,1	—
Tetrachlorfluoresceindianion	0,1	—
Eosindianion	3,0	0,1
Erythrosindianion	25,0	0,1

Im Zusammenhang mit diesem neuartigen Befund, daß bei Tieftemperatur der photochemische Zerfall der Fluorescein- und Acridin-farbstoffkationen innermolekular über den Triplettzustand oder die höheren angeregten Triplettzustände führt, erhebt sich schließlich noch die Frage, inwieweit langlebige Zustände auch für das photochemische Verhalten der Fluoresceinkationen und Dianionen bei Normaltemperatur und O_2 -Anwesenheit verantwortlich zu machen sind. Macht man die Annahme, daß auch bei Normaltemperatur die für Tieftemperatur ermittelte — in der Tabelle dargestellte — Abhängigkeit der natürlichen Lebensdauer des metastabilen Triplettzustandes einen ähnlichen Gang ihrer Werte bei Variation der Molekel zeigt, dann müßte, wenn die Photozersetzung auch bei Normaltemperatur über diesen langlebigen Zustand läuft, eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von dessen Lebensdauer festgestellt werden.

Für die Kationen, für die vom Fluorescein bzw. Tetrachlorfluorescein zum Eosin und Erythrosin eine zunehmende Photostabilität festgestellt wurde, ergibt sich aus der Tabelle, daß eine Abhängigkeit besteht, und zwar derart, daß mit kleiner werdender Lebensdauer des metastabilen Zustandes die Photostabilität größer wird. Bei den Dianionen der Fluoresceine, bei denen bisher nur für das Eosin und Erythrosin eine meßbare Lebensdauer des Triplettzustandes von 0,1 Sekunde festgestellt werden konnte, besitzen wiederum diese Vertreter mit der größten Lebensdauer die größte Photoinstabilität. Es liegt also hier die umgekehrte Reihenfolge wie bei den Kationen vor.

Damit ist ein Hinweis für die Ursachen der Photoausbleichung bei Normaltemperatur gegeben. Es ist wahrscheinlich, daß die Photo-reaktion vom Triplettzustand ausgeht, welcher abhängig von seiner Lebensdauer zwischenmolekular mit O_2 zum Exoperoxyd reagiert, und von diesem Zwischenprodukt aus die weitere Stabilisierung zum Photooxydationsprodukt erfolgt. Die Photostabilitätszunahme der Dianionen im Vergleich zu den Kationen kann damit erklärt werden, daß hier der Übergang in den Triplettzustand erschwert ist, da die Ladungsresonanz die Ausbildung von Mesovalenzstrukturen, aus denen wahrscheinlich der Triplettzustand hervorgeht, unterdrückt.

Wir danken bestens dem Institutsvorstand, Herrn Prof. SCHEIBE, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemischen Industrie — für sachliche, apparative und personelle Unterstützung.

Absolute Fluoreszenz- und Phosphoreszenzquantenausbeuten bei verschiedenen Acridin- und Fluoreszeinfarbstoffen

Von

VALENTIN ZANKER und HORST RAMMENSEE

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. April 1960)

Zusammenfassung

Es werden alle bekannten Löschprozesse und ihre Nachweismöglichkeiten diskutiert. Mit einer schon früher beschriebenen Apparatur werden die absoluten Lumineszenzquantenausbeuten von 27 verschiedenen Acridin- und Fluoreszeinfarbstoffmolekeln bei verschiedenen Konzentrationen, meist im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-4} molar, in wäßriger Lösung bei $+20^{\circ}\text{C}$ und in äthanolischer Lösung bei $+20^{\circ}\text{C}$ und -180°C bestimmt und die Werte in einer Tabelle zusammengestellt. Darin sind zugleich auch die wahrscheinlichsten Löschmechanismen für jede Molekel angegeben. In drei Abbildungen wird gezeigt, wie man aus dem Verlauf der Konzentrationslöschkurven auf die Wirksamkeit verschiedener Löschprozesse schließen kann. Schließlich wird noch auf eine Fehlerquelle hingewiesen, die in eingefrorener Lösung bei stark phosphoreszierenden Molekeln auftreten kann und mit deren Hilfe es möglich ist die Erregerintensität abzuschätzen.

Einleitung

Um einen Einblick in die nach der primären Lichtabsorption ablaufenden Vorgänge bei komplizierten organischen Molekeln zu bekommen, haben wir schon vor einiger Zeit^{1,2} mit Messungen der Lumineszenzausbeute an verschiedenen Acridin- und Fluoreszeinfarbstoffen begonnen. Aus der genauen Kenntnis des Quantenanteils, der auf dem Strahlungsweg — sei es durch Fluoreszenz oder Phos-

¹ V. ZANKER, H. RAMMENSEE und T. HAIBACH, Z. angew. Physik **10**, 8 (1958) 357.

² H. RAMMENSEE und V. ZANKER, Z. angew. Physik **12** (1960) 237.

phoreszenz — die Molekel wieder verläßt und aus der Abhängigkeit dieser Größe von Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel und Viskosität, sowie durch Ermittlung des Quantenanteils, der in Abhängigkeit der genannten Variablen für photochemische Reaktionen verbraucht wird, ist eine Aussage über den Energiebetrag zu gewinnen, der die Molekel strahlungslos wieder verläßt. Bei den nicht fluoreszierenden und photochemisch stabilen Molekeln ist diese strahlungslose Desaktivierung der Hauptanteil. Die Aufklärung dieser strahlungslosen Konkurrenzprozesse in Abhängigkeit von der Molekelkonstitution und den obigen Variablen ist experimentell in Lösung schwierig anzugehen, denn hier handelt es sich um die Bestimmung von Energieanteilen, die durch Umwandlung von Elektronenenergie in innere Schwingungen, Rotationen und Torsionen von Atomen und Atomgruppen der Molekel dargestellt werden und schließlich als kinetische Energie nur kalorisch in ihrer Gesamtheit zu erfassen sind. Erst die Kenntnis all dieser hier skizzierten Möglichkeiten und Mechanismen, deren sich die Molekeln in Abhängigkeit von der Konstitution zur Abgabe oder Übertragung der Elektronenanregungsenergie bedienen, wird auch die Frage über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Fluoreszenz befriedigend beantworten lassen.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnisse stellen somit erst einen Anfang in dieser Richtung dar. Die Fluoreszenzquantenausbeutemessungen wurden mit einer schon früher beschriebenen^{2,3} und inzwischen verbesserten Apparatur⁴ erzielt. Die Meßzeit konnte dadurch verkürzt, das Meßverfahren vereinfacht, die Meßgenauigkeit erhöht und der Meßbereich erweitert werden. Durch Verwendung einer *MgO*-Oberfläche als Reflexionsstandard konnten nun auch absolute Fluoreszenzquantenausbeuten gemessen werden. Damit war es möglich, den Einfluß der Sekundärfluoreszenz, die bei gut fluoreszierenden Substanzen mit erheblicher Korrektur auf Reabsorption auftritt, zu berücksichtigen. Soweit Abweichungen der Quantenausbeuten in früheren Arbeiten¹ von den hier ermittelten auftreten, beruhen diese praktisch ausschließlich darauf, daß die vorausgehenden Untersuchungen die Sekundärfluoreszenz nicht entsprechend berücksichtigt hatten.

³ V. ZANKER, M. HELD und H. RAMMENSEE, *Z. Naturforsch.* 14b, 12 (1959) 789.

⁴ H. RAMMENSEE, Dissertation, Fakultät f. Allg. Wiss. TH München (1960).

Diskussion der möglichen Löschprozesse

Um zu einem Verständnis der in den nachfolgenden Meßergebnissen in Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel und chemischer Konstitution enthaltenen Größen über die Fluoreszenzausbeute zu kommen, erscheint es uns sinnvoll, zunächst alle bisher gefundenen und vermuteten Löschmechanismen zusammenzustellen und die bisher bekannten Möglichkeiten zu ihrer Unterscheidung zu diskutieren:

Bei den Löschprozessen unterscheidet man prinzipiell zwei Gruppen, nämlich die äußeren und die inneren Mechanismen. Die Behandlung der inneren Löschmechanismen geht von den Eigenschaften einer völlig isolierten Molekel aus. Über diese inneren Löschprozesse ist jedoch noch relativ wenig bekannt. Von theoretischer Seite kann man sie sich z. B. als Prädissoziation oder als „internal conversion“ vorstellen. In dem Maß, als die Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Fluoreszenzfähigkeit weiter fortschreiten, wird wahrscheinlich eine Klärung der Natur dieser inneren Löschprozesse möglich sein. Dabei wird sicherlich auch die Kenntnis vom Ablauf der in vielen Fällen nach der primären Lichtabsorption beobachteten photochemischen Reaktionen eine wesentliche Rolle spielen und dabei gewisse innere Löschprozesse zur Diskussion stellen, denn alle photochemischen Prozesse, soweit sie als quantenverbrauchende Reaktion ins Gewicht fallen, gehören mit zu den inneren Löschprozessen. Auf Grund ihres monomolekularen Wesens wird man eine innere Löschung bei all den Verbindungen annehmen müssen, bei denen eine konzentrations- und lösungsmittelunabhängige Löschung besonders auch bei Tieftemperatur festgestellt wird.

Bei der Aufklärung der äußeren Löschmechanismen versucht man die Löschung auf gewisse Wechselwirkungen der beteiligten Molekeln zurückzuführen, d. h., man versucht die äußeren Bedingungen für eine strahlungslose Desaktivierung festzustellen. Das Vorliegen eines oder mehrerer äußerer Löschmechanismen ist daran erkennbar, daß die Lumineszenzquantenausbeute von äußeren Einflüssen, wie Lösungsmittel, Konzentration, Zähigkeit und Temperatur abhängig ist. Eine ähnliche Abhängigkeit müßte dann auch in manchen Fällen die Lebensdauer der Fluoreszenz zeigen.

Die äußeren Löschmechanismen teilt man wieder in dynamische und statische ein. Die dynamischen Löschprozesse sind abhängig von

der Diffusionsgeschwindigkeit und der Konzentration der beteiligten Molekeln. Bei der dynamischen Löschung muß eine angeregte, fluoreszenzfähige Farbstoffmolekel mit einer Löschermolekel, die bei der Eigenlöschung auch eine gleichartige unangeregte Farbstoffmolekel sein kann, zusammenkommen und durch irgendeinen Prozeß ihre Anregungsenergie strahlungslos verlieren können. Ob ein Löschprozeß dynamischer Natur ist, läßt sich meist aus der Temperaturabhängigkeit der Ausbeute bestimmen. Im allgemeinen ist bei niedrigerer Temperatur die Zähigkeit des Lösungsmittels größer und damit die Beweglichkeit der Molekeln kleiner als bei höheren Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen, bei denen das Lösungsmittel in günstigen Fällen glasartig erstarrt, ist jede wirksame Diffusion während der mittleren Anregungsdauer verhindert. Eine Quantenausbeute, die auch im eingefrorenen Zustand deutlich kleiner als 1 ist, wird sicher von keiner dynamischen Löschung verursacht. Ein weiteres Kriterium für die dynamische Löschung ist die gleichlaufende Abhängigkeit der Ausbeute und der Lebensdauer von der Konzentration. Bei hoher Konzentration liegt meist starke dynamische Löschung, kleine Ausbeute und kurze mittlere Lebensdauer vor, denn die länger lebenden Anregungszustände werden dynamisch strahlungslos deaktiviert. Bei geringer Konzentration ist wegen der größeren mittleren Abstände der Moleküle geringe Löschung, große Ausbeute und damit auch eine längere Lebensdauer zu beobachten.

Ein Spezialfall der dynamischen Löschung ist der von TH. FÖRSTER⁵ diskutierte Energiewanderungsmechanismus, bei dem zwar die beteiligten Molekeln in Ruhe bleiben können, aber die Anregungsenergie von einer Molekel zur anderen wandert. Ein Nachweis dieser Energiewanderung erfolgt entweder durch eine sensibilisierte Fluoreszenz oder durch eine Fremdlöschung.

Die statischen Löschprozesse sind unabhängig von der Beweglichkeit der fluoreszierenden Molekeln, also auch unabhängig von der Zähigkeit des Lösungsmittels. Sie werden durch die Assoziation zweier oder mehrerer Farbstoffmolekeln erklärt. Der einfachste Nachweis der statischen Löschung wäre durch die Ermittlung der Fluoreszenzausbeute in einigen Lösungsmitteln mit verschiedenen Zähigkeiten gegeben, unter der Voraussetzung, daß deren übrige Eigenschaften aber vollständig identisch sind. Diese Forderung ist jedoch praktisch

⁵ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen 1951.

nicht erfüllbar. Es gibt aber noch einige andere Hinweise für die statische Löschung. So nimmt z. B. die Ausbeute einer zum Teil statisch gelöschten Fluoreszenz mit zunehmender Temperatur zu (bei dynamischer Löschung würde sie abnehmen wegen der zunehmenden Beweglichkeit), oder eine konzentrationsabhängige Löschung im eingefrorenen Zustand ist ausschließlich statisch. Diese statische Löschung durch Assoziation ist besonders an der Konzentrationsabhängigkeit des Fluoreszenz- und Absorptionsspektrums zu erkennen³. Bei vorliegender Assoziation geht die Konzentrationslöschkurve sehr oft mit wachsender Konzentration nicht gegen Null, sondern sie nähert sich asymptotisch einem kleinen, endlichen Wert, der der Ausbeute des Assoziats entspricht⁶ (siehe auch Abb. 4). Liegen Assoziate und Monomere nebeneinander vor, dann wird die Lebensdauer bei der Konzentrationslöschung durch fluoreszenzunfähige Assoziate nicht geändert, weil nur die Monomeren fluoreszieren. Beim Vorliegen fluoreszenzfähiger Assoziate überlagern sich die Lebensdauern der monomeren und assoziierten Molekeln, so daß ein mittlerer Wert gemessen wird. Nicht selten sind die Lebensdauern der Assoziate größer als die der Monomeren, obwohl die Ausbeuten der Assoziate kleiner als die der Monomeren sind³ und sich nach der LADENBURG'schen Formel eine Vergrößerung der Ausbeute ergeben müßte. Nur am Rand sei hier erwähnt, daß manche Farbstoffe, wie z. B. das Pseudoisocyanin⁷, erst durch Assoziation fluoreszenzfähig werden; man könnte das als eine Art negativer Fluoreszenzlöschung bezeichnen.

Für eine vollständige Behandlung der verschiedenen Löschmechanismen darf der Übergang des primär erreichten Fluoreszenzzustandes in einen sekundären langlebigen Zustand, der durch die Phosphoreszenz angezeigt wird, nicht unberücksichtigt bleiben. Allgemein ist jeder Löschprozeß um so wirksamer, je öfter er für die Dauer des angeregten Zustandes Gelegenheit zur strahlungslosen Desaktivierung hat. So verhalten sich z. B. die mittleren Lebensdauern des Fluoreszenzzustandes zum Triplettphosphoreszenzzustand etwa wie 1 : 10⁸. Damit ist bereits angezeigt, daß ein so langlebiger Zustand für die Lumineszenzlöschung außerordentlich bedeutungsvoll sein kann. Eine beobachtbare Phosphoreszenz zeigt wiederum an, daß

⁶ A. DAMMERS DE KLERK, *Molecular Physics* **1** (1958) 141.

⁷ G. SCHEIBE, *Angew. Chem.* **50** (1937) 51, 212; **52** (1939) 631.

⁸ D. F. EVANS, *J. chem. Soc. [London]* (1957) 1351.

Löschprozesse für die Phosphoreszenz nicht vorhanden oder offensichtlich weitgehend unwirksam sind. Beobachtet man aber keine Phosphoreszenz, so ist der Nachweis eines langlebigen (metastabilen) Zustandes sehr schwierig, es sei denn, daß man durch Vergrößern der

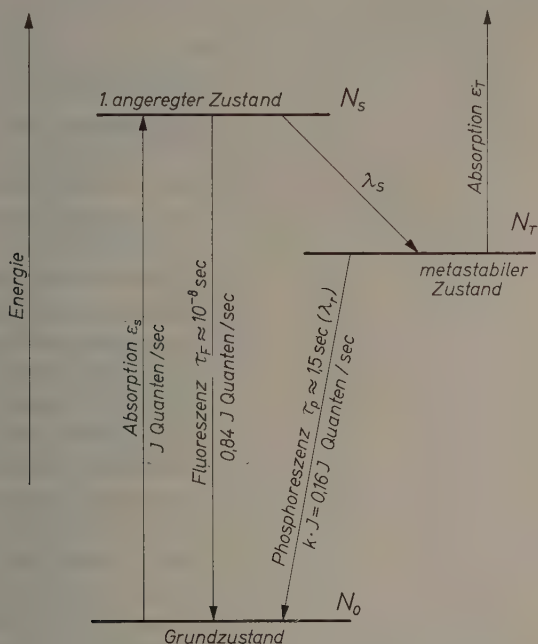


Abb. 1. Schema zu den Singulett-Triplett-Übergängen

Übergangswahrscheinlichkeit Singulett-Triplett durch starke, molekulare magnetische Störfelder⁸ oder durch Blitzspektroskopie eine Triplett-Triplett-Absorption auffinden kann.

Bei sehr stark phosphoreszierenden Substanzen läßt sich bei intensiver Erregung ein erheblicher Teil der Molekeln im Phosphoreszenzzustand anreichern⁹. Im Erregerstrahlungsfeld sind diese fähig, ein zweites Lichtquant zu absorbieren und dadurch Energien bis zu 100 Kcal und darüber aufzunehmen (siehe Abb. 1). Diese Energien reichen aus, um bereits stärkere Bindungen in der Molekel zu sprengen und über die Photodissoziation oft einen irreversiblen Um- oder Abbau

⁹ V. ZANKER und E. MIETHKE, Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 13.

der Molekel zu erzwingen¹⁰. Unter günstigen Umständen ist der Bruchteil N_T der angeregten Molekeln im metastabilen Zustand bestimmbar und nach Ermittlung der Lebensdauer des Phosphoreszenzzustandes τ_p und des Verhältnisses k von Phosphoreszenz zu Fluoreszenz

läßt sich nach $I = \frac{N_T \cdot \ln 2}{\tau_p \cdot k}$ die Intensität I der Erregerlampe berechnen⁴.

Meßergebnisse und Diskussion

In der folgenden Tabelle sind die bei verschiedenen Konzentrationen in Äthanol bei +20°C und -180°C sowie in Wasser bei Zimmertemperatur gemessenen Lumineszenzquantenausbeuten zusammengestellt. Daneben sind die wahrscheinlichen Löschprozesse für die verschiedenen Molekeln angegeben. Die Spalten Phosphoreszenz, Photoinstabilität und innere Löschung beziehen sich dabei jeweils auf solche Konzentrationen, für die das Maximum der Quantenausbeute schon erreicht ist. In den beiden Spalten für äußere Löschung (dynamisch und statisch) spiegelt sich das Konzentrationslöschverhalten wieder. Die Zahl in der Spalte „Phosphoreszenz“ gibt

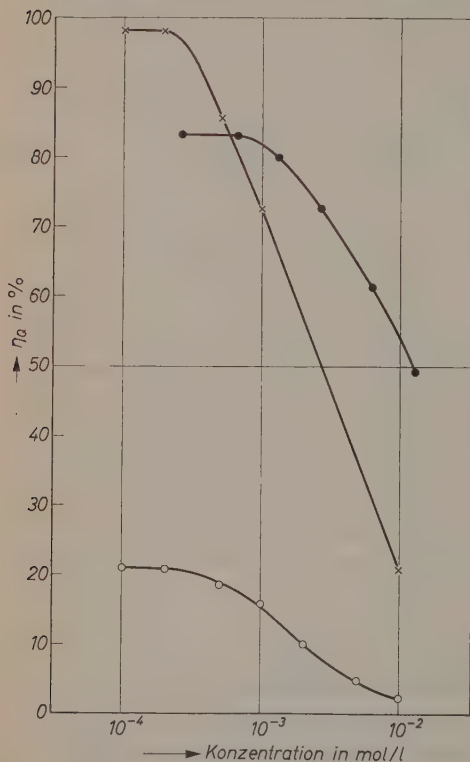


Abb. 2. Fluoreszenzlöschkurven des Acridins in Wasser bei 20°C (× × ×); in Äthanol bei 20°C (o o o); in Äthanol bei -180°C (• • •)

die Phosphoreszenzquantenausbeute an, die analog der Fluoreszenzquantenausbeute als Quotient der Zahl der emittierten Phosphoreszenzquanten zur Zahl der absorbierten Erregerlichtquanten definiert ist. Der Hinweis (E) in der Spalte der äußeren Löschung deutet eine wahrscheinliche Energiewanderung an.

¹⁰ V. ZANKER und W. PETER, Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).

Zur erweiterten Darstellung der in der vorstehenden Tabelle aufgezeichneten Meßergebnisse werden anschließend noch einige Auswertungen angefügt. Dabei zeigt Abb. 2 die Konzentrationslöschkurven des Acridinkations in Wasser und Äthanol bei Zimmertemperatur und in äthanolischer Lösung bei -180°C . Im Gegensatz zu den meisten anderen untersuchten Verbindungen ist hier die Ausbeute in wäßriger Lösung erheblich größer als in Alkohol, selbst bei -180°C ist die Ausbeute einer äthanolischen Lösung noch deutlich kleiner als in Wasser bei Zimmertemperatur. Ein ganz ähnliches Verhalten findet E. J. BOWEN¹¹ für die Acridinbase. Dort wird die kleine Fluoreszenzausbeute in äthanolischer Lösung durch einen großen Anteil von Singulett-Triplett-Übergängen erklärt.

Auf Abb. 3, welche die Konzentrationslöschkurven des 9-Aminoacridinkations im Bereich $10^{-2} - 2 \cdot 10^{-4}$ molar darstellt, ist sehr deutlich der Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Assoziationstendenz und damit

auf die Konzentrationslöschung zu sehen. Ganz allgemein läßt sich dazu noch bemerken, daß in Äthanol bei Zimmertemperatur geladene Farbstoffmoleküle im allgemeinen erst bei sehr hohen Konzentrationen assoziieren, denn die im Vergleich zu Wasser geringe Dielektrizitäts-

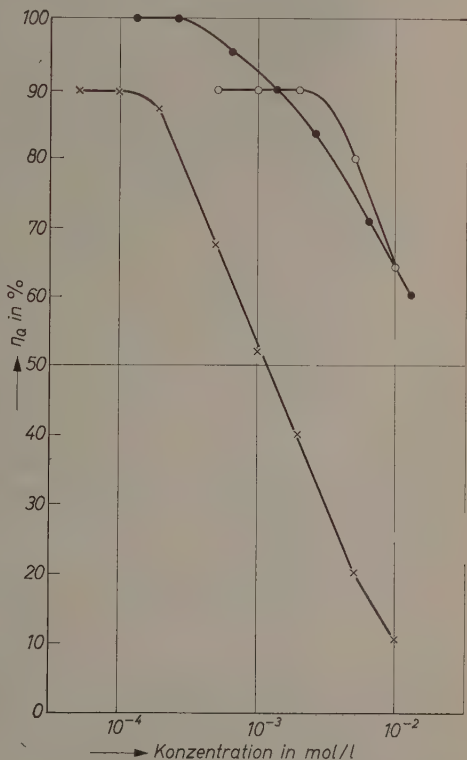


Abb. 3. Fluoreszenzlöschkurven des 9-Aminoacridinkations in Wasser bei 20°C ($\times \times \times$); in Äthanol bei 20°C ($\circ \circ \circ$); in Äthanol bei -180°C ($\bullet \bullet \bullet$)

¹¹ E. J. BOWEN, Angew. Chem. **71** (1959) 137.

Tabelle 1

Molekel	Konz. in mol/l	Lumineszenz- quantenausbeute		Löschprozesse			
		in Äthanol + 20°C	Wasser + 20°C	Photo- instabili- tät	innere Löschung	äußere Löschung dyna- misch	statisch
Acridinbase	10^{-2}	1	15	m	m	m	—
	$5 \cdot 10^{-3}$	~ 1	15				
	$2 \cdot 10^{-3}$	~ 1	15				
	10^{-3}	~ 1	15				
	$5 \cdot 10^{-4}$		15				
	$2 \cdot 10^{-4}$		15				
Acridinkation	10^{-2}	3	49	—	schw	m	schw
	$5 \cdot 10^{-3}$	5	63				
	$2 \cdot 10^{-3}$	10	72				
	10^{-3}	16	80				
	$5 \cdot 10^{-4}$	19	84				
	$2 \cdot 10^{-4}$	21	84				
Acridon (neutral)	10^{-4}	21	84				
		70	80	—	schw	—	?
2,3-Benzacridin-Base	10^{-2}	13	48	m	schw	schw	—
	$2 \cdot 10^{-3}$	17	48				
	10^{-3}	18	48				
	$4 \cdot 10^{-4}$	18	48				

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Molekel	Konz. in mol/l	Lumineszenz- quantenausbeute			Löschprozesse				
		in Äthanol + 20°C	— 180°C	Wasser + 20°C	Phos- pho- reszenz	Photo- instabili- tät	innere Löschung	äußere Löschung dyna- misch	statisch
N-Methylacridiniumchlorid	10 ⁻²			37	—	schw	schw	schw	—
	5 · 10 ⁻³			52					
	2 · 10 ⁻³			64					
	10 ⁻³			72					
	5 · 10 ⁻⁴			72					
	2 · 10 ⁻⁴	40	80	72					
N-Methylacridiniumjodid	10 ⁻²			8	—	m	—	schw	schw
	5 · 10 ⁻³	10							
	2 · 10 ⁻³	19		28					
	10 ⁻³	28	100	49					
	5 · 10 ⁻⁴	35		61					
	2 · 10 ⁻⁴	39		61					
1-Aminoacridin-Base	10 ⁻²	< 1	< 5		—	?	st	?	?
	10 ⁻³	< 1	< 5						
	10 ⁻⁴	< 1	< 5						
	10 ⁻³	< 1	< 1		—	?	st	?	?
2-Aminoacridin-Base	10 ⁻²	22	90		—	schw	—	schw	—
	5 · 10 ⁻³	31	100						
	2 · 10 ⁻³	39	100						

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Molekel	Konz. in mol/l	Lumineszenz- quantenausbeute		Löschprozesse			
		in Äthanol + 20 °C	Wasser + 20 °C	Phos- phores- zenz	Photo- instabili- tät	innere Löschung	äußere Löschung dyna- misch
2-Aminoacridin-Base	10^{-3}	47	100	—	schw	—	schw
	$5 \cdot 10^{-4}$	53	100				
	$2 \cdot 10^{-4}$	58	100				
	10^{-4}	58	100				
	$5 \cdot 10^{-5}$	58					
2-Aminoacridin-Kation	10^{-2}	< 1	1,6	?	—	m	m
	$5 \cdot 10^{-3}$		3,3				
	$2 \cdot 10^{-3}$		7				
	10^{-3}	< 1	10				
	$5 \cdot 10^{-4}$		13				
3-Aminoacridin-Base	$2 \cdot 10^{-4}$		15				
	10^{-4}		16				
	10^{-2}	32	80	—	—	—	schw
	$5 \cdot 10^{-3}$	38	90				
	$2 \cdot 10^{-3}$	44	100				
3-Aminoacridin-Kation	10^{-3}	44	100				
	10^{-2}	23	19	schw	—	schw	m
	$5 \cdot 10^{-3}$	25	28				
	$2 \cdot 10^{-3}$	27	41				

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Molekel	Konz. in mol/l	Lumineszenz- quantenausbeute			Löschprozesse				
		in Äthanol		Wasser	Phos- pho- reszenz	Photo- instabili- tät	innere Löschung	äußere Löschung dyna- misch	statisch
		+ 20 °C	— 180 °C	+ 20 °C					
3-Aminoacridin-Kation	10 ⁻³	27	47		schw	—	schw	schw	m
	5 · 10 ⁻⁴	27	49						
	2 · 10 ⁻⁴	27	51						
		< 1	40						
4-Aminoacridin-Base	5 · 10 ⁻³	< 1	40				schw	st	—
	2 · 10 ⁻³	< 1	40						
	10 ⁻³	< 1	40						
		47	95				?	schw	—
9-Aminoacridin-Base	5 · 10 ⁻³	52	95						
	2 · 10 ⁻³	58	95						
	10 ⁻³	58	95						
	5 · 10 ⁻⁴	58							
9-Aminoacridin-Kation	2 · 10 ⁻⁴	58							
		65	61	11	schw ~3	—	—	—	m
	5 · 10 ⁻³	80	70	20					
	2 · 10 ⁻³	90	86	40					
	10 ⁻³	90	90	52	~0,5				
	5 · 10 ⁻⁴	90	95	68					
2 · 10 ⁻⁴		100	88						

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Molekel	Konz. in mol/l	Lumineszenz- quantenausbeute		Löschprozesse				
		in Äthanol + 20°C	Wasser + 20°C	Photo- instabili- tät	innere Löschung	äußere Löschung dyna- misch	statisch	
9-Aminoacridin-Kation	10 ⁻⁴	100	90	—	—	—	—	m
	5 · 10 ⁻⁵		90					
	5 · 10 ⁻³	55						
	2 · 10 ⁻³	62		schw	—	schw	—	—
	10 ⁻³	73						
3,6-Diaminoacridin-Kation	5 · 10 ⁻⁴	74						
	2 · 10 ⁻⁴	74						
Acridinorange-Kation	10 ⁻¹	22						st
	5 · 10 ⁻²	22						
	2 · 10 ⁻²	13						
	10 ⁻²	34	0,5					
	5 · 10 ⁻³	56						
	2 · 10 ⁻³	68						
	10 ⁻³	75	3					
	5 · 10 ⁻⁴	76						
	2 · 10 ⁻⁴	76						
	10 ⁻⁴	76						
	5 · 10 ⁻⁵							
N-Äthylacridinorange-Kation	10 ⁻²	34						st
	5 · 10 ⁻³	48			schw	schw		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Molekel	Konz. in mol/l	Lumineszenz- quantenausbeute			Löschprozesse				
		in Äthanol		Wasser	Phos- pho- reszenz	Photo- instabili- tät	innere Löschung	äußere Löschung dyna- misch	statisch
		+ 20°C	— 180°C	+ 20°C					
<i>N</i> -Äthylacridinorange-Kation	2 · 10 ⁻³	56	67	~ 1	~ 2	—	schw	schw	st
	10 ⁻³	57	76	~ 1	~ 2	—	—	—	—
	5 · 10 ⁻⁴			~ 2					
	2 · 10 ⁻⁴			3					
	10 ⁻⁴			4					
Pseudoisocyanin	1,5 · 10 ⁻²	< 1	45		—	—	schw	st	m
	10 ⁻²	< 1	50						
	5 · 10 ⁻³	< 1	61						
	2 · 10 ⁻³	< 1	70						
	10 ⁻³	< 1	75						
	5 · 10 ⁻⁴		77						
	2 · 10 ⁻⁴		77						
Fluoreszein-Dianion	2 · 10 ⁻²	43	50		—	—	—	schw	schw
	10 ⁻²	75	65	21				(E)	
	5 · 10 ⁻³	89	87	52					
	2 · 10 ⁻³	96	95	73					
	10 ⁻³	99	99	79					
	5 · 10 ⁻⁴	100	100	80					
	2 · 10 ⁻⁴			80					
	10 ⁻⁴			80					

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Molekel	Konz. in mol/l	Lumineszenz- quantenausbeute			Löschprozesse				
		in Äthanol		Wasser + 20°C	Phos- pho- reszenz	Photo- instabili- tät	innere Löschung	äußere Löschung dyna- misch	statisch
		+ 20°C	— 180°C						
Fluoreszein-Kation	10 ⁻² 5 · 10 ⁻³ 2 · 10 ⁻³ 10 ⁻³	12 19	46 73 94 100		st 13 20	m	—	m	schw
Tetrachlorfluoreszein-Dianion	10 ⁻² 5 · 10 ⁻³ 2 · 10 ⁻³ 10 ⁻³ 5 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴			10 32 75 94 98 100	—	—	—	schw (E)	m
Tetrachlorfluoreszein-Kation	10 ⁻³	3	36		st 30	m	schw	m	?
Tetrabromfluoreszein-Dianion	10 ⁻³ 2 · 10 ⁻³ 10 ⁻³ 5 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁴	80	95	2 16 21 27 27	schw ~ 3	schw.	—	schw (E)	st
Tetrabromfluoreszein-Kation	10 ⁻³	< 1	40		st ~ 40	schw	schw	m	?

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Molekel	Konz. in mol/l	Lumineszenz- quantenausbeute		Löschprozesse			
		in Äthanol + 20° C	Wasser + 20° C	Phos- pho- reszenz	Photo- instabili- tät	innere Löschung	äußere Löschung dyna- misch
							statisch
Tetrajodfluoreszein-Dianion	$5 \cdot 10^{-3}$	13	~ 1	schw	m	m	schw
	10^{-3}	14	$\sim 1,5$	~ 4			(E)
	$5 \cdot 10^{-4}$	14					
	10^{-4}		$\sim 2,5$				
Tetrajodfluoreszein-Kation	10^{-3}	< 1	26	st 25	—	m	m
							?

Die Konzentrationen für die Ausbeuten bei -180°C sind wegen der Volumkontraktion mit 1,30 zu multiplizieren.

konstante der größeren Alkoholmolekeln ermöglicht die Abschirmung der Coulombladung der Kationen erst in größerer Entfernung. Beim Abkühlen auf -180°C durchläuft die DK des Alkohols ein Maximum¹², das nahe beim DK-Wert für Wasser liegt. Zudem wird bei tieferen Temperaturen die Wahrscheinlichkeit für eine statische Assoziation auch wegen der kleiner werdenden Stoßzahl infolge abnehmender thermischer Bewegung größer. In Wasser ist die Assoziationstendenz schon bei Zimmertemperatur sehr hoch, bei Temperaturen unter 0°C können infolge Kristallisation und Lichtstreuung praktisch keine Messungen durchgeführt werden. Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die Löschkurven (3) des 9-Aminoacridinkations, dann findet man alle diese Tatsachen voll bestätigt. In Äthanol bei Zimmertemperatur ist die Konzentrationslöschung wegen der geringen Neigung zur Assoziation gering, bei Tieftemperatur ist sie schon ausgeprägter, jedoch am wirkungsvollsten ist die Konzentrationslöschung in Wasser.

¹² H. STAUDE, Phys. Chem. Taschenbuch II, Leipzig 1942.

Interessant in diesem Zusammenhang ist auch noch die in Abb. 4 gezeigte Konzentrationslöschung des Acridinorange-kations in Äthanol bei $+20^{\circ}\text{C}$ und -180°C . Wie man erkennt, ist im Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-4} molar die Ausbeute bei Zimmertemperatur

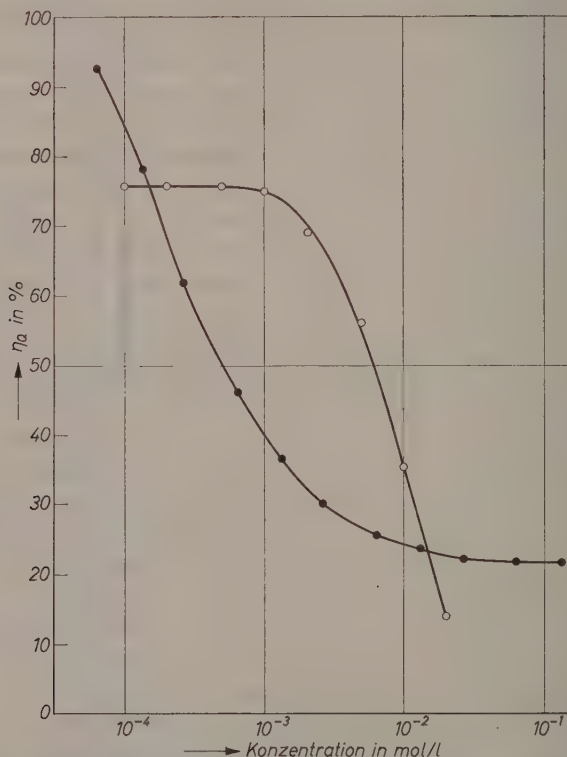


Abb. 4. Fluoreszenzlöschkurven des Acridinorange-kations in Äthanol bei 20°C (○○○); in Äthanol bei -180°C (●●●)

höher als im eingefrorenen Zustand. Mittels der in früheren Arbeiten^{2,3} dargestellten Ergebnisse läßt sich diese Erscheinung jedoch leicht durch den höheren Assoziationsgrad bei -180°C erklären. Beim Acridinorange-kation liegt somit bei Tieftemperatur ein sehr starker statischer Löschmechanismus vor. Bei Konzentrationen $> 10^{-2}$ molar nähert sich die Löschkurve für die eingefrorene Lösung einem Grenzwert. Dieser dürfte der Quantenausbeute eines bei annähernder

Lösungssättigung vorliegenden Assoziats entsprechen. Eine Messung des η_0 -Wertes an verdünnteren Lösungen ist hier nicht mehr mit genügender Genauigkeit möglich, so daß auch das Umbiegen der Löschkurve

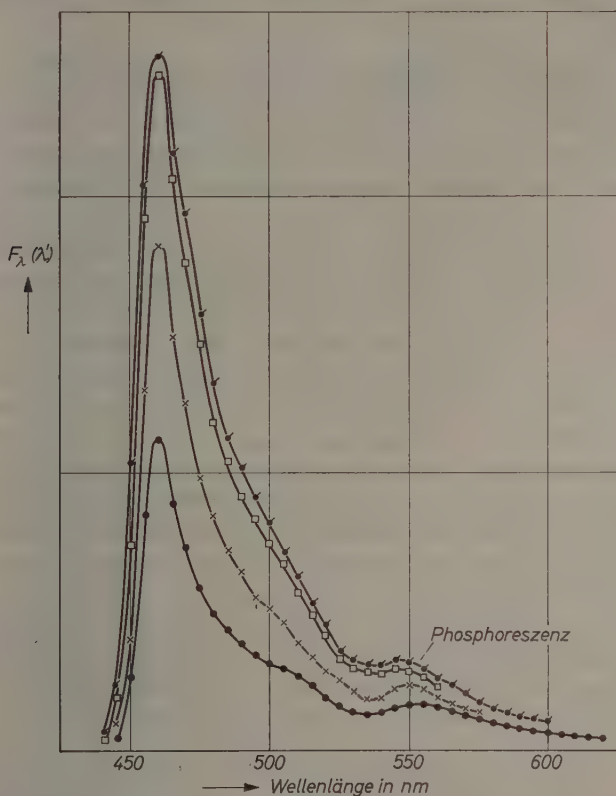


Abb. 5. Spektrale Ausbeuteverteilungskurven der Fluoreszenz und Phosphoreszenz des Fluoreszeinkations in Äthanol bei -180°C und Konzentrationen: 10^{-3} m (●●●); $2 \cdot 10^{-3}\text{ m}$ (□□□); $5 \cdot 10^{-3}\text{ m}$ (×××); 10^{-2} m (●●●)

nicht mehr verfolgt werden kann. In wäßriger Lösung ist die Fluoreszenzausbeute des Acridinorange-kations relativ gering. Die Ermittlung einer vollständigen Löschkurve ist in diesem Lösungsmittel daher experimentell sehr schwierig.

In Abb. 5 soll schließlich am Beispiel des Fluoreszeinkations noch auf eine Fehlerquelle bei Fluoreszenzausbeutemessungen bei

Tieftemperatur hingewiesen werden. Wie man aus der Abbildung entnehmen kann, ist hier die mit ihrem Maximum bei $550\text{ m}\mu$ liegende Phosphoreszenzbande von den kürzerwelligen Banden der Fluoreszenz deutlich abgesetzt, zudem ist bei dieser Verbindung das Verhältnis der Integrale der spektralen Ausbeuteverteilungsfunktionen von Phosphoreszenz und Fluoreszenz relativ hoch. Letzteres hängt damit zusammen, daß das Fluoreszeinkation von den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen die Verbindung mit der größten Phosphoreszenzquantenausbeute ist. Die Phosphoreszenz hat hier bei allen Konzentrationen eine mittlere Lebensdauer von ca. 1,5 Sekunden. Bei dieser Molekel ist nun wegen der relativ großen Übergangswahrscheinlichkeit vom Singulettanregungszustand in den Triplettgrundzustand und wegen der langen mittleren Lebensdauer des Phosphoreszenzzustandes schon bei verhältnismäßig geringen Erregerleuchtdichten eine zweite Absorption, ausgehend vom Triplettgrundzustand (nach Abb. 1), zu beobachten¹³. Ist der Monochromator bei der Lumineszenzausbeutemessung des Fluoreszeinkations (in eingefrorener Lösung) auf eine Wellenlänge der Fluoreszenz eingestellt und man schaltet das Erregerlicht ein, dann beobachtet man an einem möglichst wenig gedämpften Galvanometer zunächst einen Maximalausschlag, der in den darauffolgenden 10 bis 20 Sekunden auf einen kleineren Wert, der von der Erregerintensität abhängt, zurückgeht. Diese Erscheinung wird durch die Absorption im Triplettssystem hervorgerufen und die dadurch verbrauchten Erregerlichtquanten fallen für die Fluoreszenzerregung aus. Dieser Effekt der sekundären Lichtabsorption im Triplettbereich ist wahrscheinlich auch für die Photoinstabilität des Fluoreszeinkations in eingefrorener Lösung verantwortlich¹⁰.

Wir danken dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten.

¹³ V. ZANKER und E. MIETHKE, *Z. Naturforsch.* **12a** (1957) 385.

Über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

I. Die Bestimmung des linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 aus der MATANO-Konzentration

Von

E. KRÜCKE und H. LEY

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. Mai 1960)

Zusammenfassung

Aus der Theorie von GOSTING und FUJITA läßt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der zeitlich unveränderlichen Konzentration $\varphi(0)$ an der ursprünglichen Trennfläche ($z = 0$) und dem in der Reihenentwicklung für den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten

$$D(C) = D(\bar{C}) \{1 + k_1 (C - \bar{C}) + k_2 (C - \bar{C})^2 + k_3 (C - \bar{C})^3 + \dots\}$$

(\bar{C} mittlere Konzentration der beiden Ausgangslösungen) auftretenden linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 ableiten, der unabhängig von der Größe des quadratischen Konzentrationskoeffizienten k_2 gilt, solange kubische und höhere Glieder dieser Reihe vernachlässigbar sind.

Die Gültigkeit dieser Beziehung wird an Hand der von STOKES für lineare und von C. WAGNER für exponentielle Konzentrationsabhängigkeit berechneten $\varphi(0)$ -Werte gezeigt.

Die bisher unbekannten, für die Berücksichtigung kubischer Glieder maßgebenden Hilfsfunktionen Ψ_4, Ψ_5, Ψ_6 werden näherungsweise berechnet. Bei einer Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung von 0,1% (0,01%) ist die lineare Beziehung zwischen $\varphi(0)$ und k_1 mindestens bis zu k_1 -Werten von 1,1 (0,5) gültig.

Einleitung

Die Gleichung für eindimensionale Diffusion bei konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten lautet:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (1)$$

Diese Gleichung ist für den Fall des beiderseitig unendlichen Halbraumes von BOLTZMANN¹ behandelt worden. Unter der Voraussetzung, daß der Diffusionskoeffizient entweder konzentrationsunabhängig ist oder *nur* von der Konzentration abhängt, läßt sich die Konzentration mit Hilfe einer einzigen Variablen $y = x/\sqrt{t}$ ausdrücken und daher Gl. (1) durch Einführung dieser neuen Variablen in eine gewöhnliche Differentialgleichung umformen:

$$\frac{d}{dy} \left(D \frac{dC}{dy} \right) + \frac{y}{2} \frac{dC}{dy} = 0. \quad (2)$$

Gl. (1) und (2) gelten mit Zentimeter als konventioneller Längeneinheit für x , solange keine Änderung des Gesamtvolumens beim Mischen erfolgt. Aber auch in letzterem Falle läßt sich durch geeignete Modifizierung des Koordinatensystems erreichen, daß die Form der Gl. (1) und (2) erhalten bleibt. Der durch die Massenerhaltungsbedingung $\int_{C_A}^{C_B} y dC = 0$ (C_B und C_A Ausgangskonzentration der unteren bzw. oberen Lösung) festgelegte Koordinatenursprung, die sogenannte MATANO-Ebene, fällt bei Volumenänderung beim Mischen nicht mehr mit der ursprünglichen geometrischen Grenzfläche zur Zeit $t = 0$ zusammen.

Wegen ihrer Nichtlinearität kann die BOLTZMANNsche Gleichung (2) mit D als beliebiger Funktion von C nicht allgemein integriert werden. Um den (differentiellen) Diffusionskoeffizienten entlang der C - y -Kurve, d. h. jeweils für eine ganz bestimmte Konzentration $C = C_1$ zu berechnen, genügt aber schon eine Teilintegration von Gl. (2):

$$D_{C=C_1} = -\frac{1}{2 \left(\frac{dC}{dy} \right)_{C_1}} \int_{C_A}^{C_1} y dC \quad \text{bzw.} \quad D_{C=C_1} = -\frac{1}{2t \left(\frac{dC}{dx} \right)_{C_1}} \int_{C_A}^{C_1} x dC$$

für $t = \text{const.}$ Diese insbesondere von MATANO² verwendete Methode zur Bestimmung von $D_{C=C_1}$ macht zwar keinerlei Voraussetzungen über die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration, hat aber gewisse Nachteile: Die gesamte C - y - bzw. C - x -Kurve muß genau bekannt sein, insbesondere auch an den Rändern,

¹ L. BOLTZMANN, Wied. Ann. 53 (1894) 959; vgl. hierzu auch W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York 1952, S. 31; W. JOST, Diffusion, Darmstadt 1957, S. 45; J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956, S. 148, 232, 240.

² C. MATANO, Japan. J. Physics 8 (1933) 109.

wo die Empfindlichkeit gegenüber Konzentrationsfehlern außerordentlich groß wird³. Ferner erfordert sie die Ermittlung von Konzentrationsgradienten, z. B. durch Anlegen der Tangente, sowie die Ermittlung von Flächen unter Kurven, z. B. durch Auszählen oder Planimetrieren.

Numerische Lösungen der Gl. (2) sind für lineare Konzentrationsabhängigkeit von STOKES⁴ und für exponentielle Konzentrationsabhängigkeit von C. WAGNER⁵ angegeben worden. FUJITA^{6a} hat für den einfach unendlichen Halbraum folgende Fälle diskutiert ($c = C/C_0$, C_0 Ausgangskonzentration der Lösung, D_0 Diffusionskoeffizient bei der Konzentration $C = 0$):

$$\text{a) } D = D_0/(1 - \alpha c); \text{ b) } D = D_0/(1 - \alpha c)^2; \text{ c) } D = D_0/(1 + 2 \alpha c + \beta c^2).$$

Durch geeignete Wahl der Konstanten α und β lassen sich mit dem letzteren Ansatz Extrema der D - c -Kurve behandeln. Die Lösung für Fall a) ist auch auf den doppelt unendlichen Halbraum ausgedehnt worden^{6b}.

Eine allgemeiner gültige Näherungslösung der BOLTZMANNschen Gleichung ist 1957 nach Vorarbeiten von HWANG⁷ von GOSTING und FUJITA⁸ angegeben worden. Unter Verwendung einer TAYLORSchen Reihe zur Entwicklung des Diffusionskoeffizienten $D(C)$ nach der mittleren Konzentration $\bar{C} = (C_A + C_B)/2$ [C_A , C_B Ausgangskonzentration der oberen ($x < 0$) bzw. unteren Lösung ($x > 0$)]:

$$D(C) = D(\bar{C}) \{ 1 + k_1(C - \bar{C}) + k_2(C - \bar{C})^2 + k_3(C - \bar{C})^3 + \dots \} \quad (3)$$

$$(k_1 = \left[\frac{1}{D(C)} \frac{dD}{dC} \right]_{C=\bar{C}}; k_2 = \frac{1}{2!} \left[\frac{1}{D(C)} \frac{d^2D}{dC^2} \right]_{C=\bar{C}} \text{ usw. die von } \bar{C})$$

³ Vgl. hierzu E. KRÜCKE, Z. physik. Chem. Neue Folge (demnächst).

⁴ R. H. STOKES, Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 887.

⁵ C. WAGNER, Trans. AIME J. Metals 4 (1952) 91; s. auch W. SEITH, Diffusion in Metallen, Berlin 1955, S. 111, 294.

^{6a} H. FUJITA, Textile Res. J. 22 (1952) 757, 823; 24 (1954) 234; s. auch J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956, S. 166–175.

^{6b} H. FUJITA, J. Colloid Sci. 9 (1954) 269.

⁷ J. L. HWANG, J. chem. Physics 20 (1952) 1320.

⁸ L. J. GOSTING and H. FUJITA, J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 1359; s. auch L. J. GOSTING in Advances Protein Chem. 11 (1956) 429.

abhängigen Koeffizienten der Konzentrationsabhängigkeit) läßt sich die Lösung für die (reduzierte) Konzentration

$$\varphi = 2(C - \bar{C})/(C_B - C_A) = 2(C - \bar{C})/\Delta C \quad (4)$$

mittels einer Potenzreihe nach ΔC ansetzen:

$$\varphi = \varphi_0 + \left(\frac{\Delta C}{2}\right) \varphi_1 + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 \varphi_2 + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^3 \varphi_3 + \dots \quad (5)$$

Jeder der unbekannten Koeffizienten φ_i ist Funktion der reduzierten Ortskoordinate $z = x/2\sqrt{D(\bar{C})t}$. Zweckmäßig werden die Konzentrationskoeffizienten $k_1, k_2, k_3 \dots$ noch durch

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \Psi_0, & \varphi_1 &= k_1 \Psi_1, & \varphi_2 &= k_1^2 \Psi_2 + k_2 \Psi_3, \\ \varphi_3 &= k_1^3 \Psi_4 + k_1 k_2 \Psi_5 + k_3 \Psi_6 \text{ usw.} \end{aligned}$$

abgespalten, so daß man aus Gl. (5)

$$\begin{aligned} \varphi(z) &= \Psi_0(z) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 \Psi_1(z) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 \{k_1^2 \Psi_2(z) + k_2 \Psi_3(z)\} \\ &\quad + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^3 \{k_1^3 \Psi_4(z) + k_1 k_2 \Psi_5(z) + k_3 \Psi_6(z)\} \end{aligned} \quad (6)$$

erhält. Durch Einsetzen von Gl. (3), (4) und (6) in Gl. (2) ergibt sich ein System von Differentialgleichungen. Bezüglich der bis auf $\Psi_0 = \Phi$ (Fehlerintegral) aus Fehlerintegral und dessen erster Ableitung Φ' ziemlich kompliziert zusammengesetzten analytischen Lösungen für Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die Autoren haben die Hilfsfunktionen Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 sowie ihre Ableitungen $\frac{d\Psi_i}{dz}$ ($i = 0, 1, \dots, 6$) als Funktion von z in Δz -Schritten von 0,1 auf sechs Dezimalstellen genau berechnet. Der Verlauf von $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$ in Abhängigkeit von z ist nach diesen Angaben in Abb. 1 dargestellt.

Die Tabellen von GOSTING und FUJITA sind allgemein für jeden funktionellen Zusammenhang zwischen D und C verwendbar, der sich in einer TAYLORSchen Reihe entwickeln läßt. Die z. B. für lineare und exponentielle Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gefundenen φ -Werte stimmen mit den nach einer ganz anderen Methode berechneten Tabellenwerten von STOKES⁴ bzw. C. WAGNER⁵ gut überein, vgl. auch CREETH⁹. Während der φ - z -Zusammenhang nach den genannten Autoren nur für bestimmte Werte des Parameters

⁹ J. M. CREETH, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 6428; s. auch die folgende Mitteilung II.

der Konzentrationsabhängigkeit (b bei STOKES, g bei C. WAGNER) tabelliert ist, erlaubt Gl. (6) natürlich auch die Berechnung für beliebige Zwischenwerte von k_i .

Voraussetzung für die praktische Verwendbarkeit der Tabellen von GOSTING und FUJITA ist aber die Kenntnis der Konzentrationskoeffizienten k_1 , k_2 usw. und des Diffusionskoeffizienten bei der mittleren Konzentration $D(\bar{C})$.

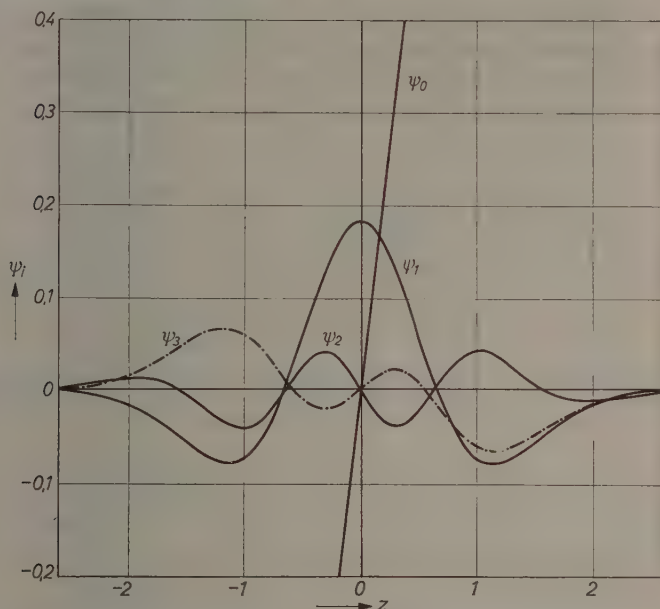


Abb. 1. Verlauf des Fehlerintegrals $\Psi_0 = \Phi$ und der Hilfsfunktionen Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 in Abhängigkeit von z nach GOSTING und FUJITA

CREETH⁹ hat eine auf der Theorie von GOSTING und FUJITA aufbauende Methode angegeben, um aus dem Vergleich zwischen der Konzentrationsverteilung für konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten und für ideale Diffusion den linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 zu bestimmen. Diese Methode benötigt Meßpunkte über ein größeres Konzentrationsbereich und versagt für $k_2 \neq 0$.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß die Kenntnis einer einzigen Konzentration, nämlich der Konzentration am Koordinatenursprung $z = 0$ zur Bestimmung von k_1 und damit zur eindeutigen

Festlegung der gesamten Konzentrationsverteilung mit linear konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten genügt, solange kubische und höhere Glieder in Gl. (6) vernachlässigbar sind. Für rein lineare Konzentrationsabhängigkeit ($k_2 = 0$) wäre damit die gestellte Aufgabe gelöst, da sich $D(\bar{C})$ unmittelbar aus dem Zusammenhang zwischen den experimentellen $y = x/\sqrt{t}$ -Werten und den für die gleiche Konzentration berechneten $z_{\text{linear}} = y/2\sqrt{D(\bar{C})}$ -Werten ergibt.

Auf die Ermittlung von k_2 auf Grund etwaiger Abweichungen von einer rein linearen Konzentrationsabhängigkeit wird in der folgenden Mitteilung II näher eingegangen. Dort wird auch ein Überblick über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von $D(\bar{C})$ gegeben.

Der Zusammenhang zwischen der MATANO-Konzentration $\varphi(0)$ und $k_1\Delta C$ nach der Theorie von GOSTING und FUJITA

Während Ψ_0 , Ψ_2 , Ψ_3 ungerade Funktionen von z sind, ist

$$\Psi_1 = -1/4 [2(\Phi')^2 + 2z\Phi'\Phi + (\Phi')^2 - 2]$$

eine gerade Funktion von z , vgl. Abb. 1. Die bei Vernachlässigung kubischer Glieder aus Gl. (6) erhaltene Gleichung

$$\varphi(z) = \Psi_0(z) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 \Psi_1(z) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 \{k_1^2 \Psi_2(z) + k_2 \Psi_3(z)\} \quad (7)$$

vereinfacht sich daher für den Spezialfall $z = 0$ zu

$$\varphi(0) = \left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 \Psi_1(0) = -\left(\frac{\Delta C}{8}\right) k_1 [(\Phi')^2 - 2] = k_1 \Delta C \cdot 0,090845. \quad (8)$$

Bei Vernachlässigung kubischer und höherer Glieder besteht also ein einfacher linearer, vom Werte von k_2 unabhängiger Zusammenhang zwischen der zeitlich unveränderlichen Konzentration an der ursprünglichen Grenzfläche $z = 0$, der sogenannten MATANO-Konzentration $\varphi(0)$ und dem Koeffizienten der linearen Konzentrationsabhängigkeit k_1 .

In Tab. 1 wird die Gültigkeit dieser Beziehung für lineare Konzentrationsabhängigkeit an Hand der von STOKES⁴ berechneten Werte $(C_B - C_0)/(C_B - C_A) = [1 - \varphi(0)]/2$ gezeigt (Sp. 4 und 6). Die Übereinstimmung ist gut. Die insbesondere bei größeren k_1 -Werten

Tabelle 1

$$b = \frac{1 - k_1 \Delta C / 2}{1 + k_1 \Delta C / 2}$$

b	$k_1 \Delta C$	$\varphi(0)$ berechnet nach Gl. (8)	$[1 - \varphi(0)]/2$ berechnet nach Gl. (8)	$[1 - \varphi(0)]/2$ berechnet nach Gl. (10)	$[1 - \varphi(0)]/2$ nach STOKES Tab. 2
1	2	3	4	5	6
0,8806	0,127	0,01154	0,4942	0,4942	0,495
0,7228	0,322	0,02923	0,4854	0,4854	0,485
0,5506	0,580	0,05266	0,4737	0,4739	0,473
0,3270	1,014	0,09214	0,4539	0,4546	0,455
0,1407	1,507	0,13688	0,4316	0,4337	0,434

auftretende geringe Abweichung zwischen den Werten $[1 - \varphi(0)]/2$ nach STOKES und auf Grund der Berechnung nach Gl. (8) deutet aber darauf hin, daß die vorausgesetzte Vernachlässigbarkeit kubischer Glieder $(\Delta C/2)^3$ für größeres k_1 nicht mehr streng erfüllt ist.

Zur Abgrenzung des Gültigkeitsbereichs der linearen Gl. (8) müssen wir auf die kubische Glieder berücksichtigende Gl. (6) zurückgreifen, die für $z = 0$ lautet:

$$\varphi(0) = \left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 \Psi_1(0) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^3 \{k_1^3 \Psi_4(0) + k_1 k_2 \Psi_5(0) + k_3 \Psi_6(0)\}. \quad (9)$$

Da Lösungen für Ψ_4 , Ψ_5 , Ψ_6 von GOSTING und FUJITA nicht angegeben worden sind, haben wir die von den Autoren tabellierten Werte von $\frac{d\Psi_4}{dz}$, $\frac{d\Psi_5}{dz}$, $\frac{d\Psi_6}{dz}$ von $z = 3,5$ (größter, von den Autoren tabellierter Argumentwert) bis $z = 0$ graphisch integriert und folgende Näherungswerte erhalten:

$$\Psi_4(0) = -0,010 \quad \Psi_5(0) = -0,015 \quad \Psi_6(0) = +0,065.$$

Mit diesen Werten und Gl. (8) erhält man aus Gl. (9):

$$\begin{aligned} \varphi(0) &= k_1 \Delta C \cdot 0,090845 \\ &- (\Delta C)^3 \{k_1^3 \cdot 0,00125 + k_1 k_2 \cdot 0,0019, - k_3 \cdot 0,008\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Bei Berücksichtigung des bei rein linearer Konzentrationsabhängigkeit auftretenden Korrekturglieds $-k_1^3 \cdot (\Delta C)^3 \cdot 0,00125$ verschwindet die Diskrepanz zwischen den berechneten und den von STOKES tabellierten Werten $[1 - \varphi(0)]/2$ (Sp. 5 und 6 der Tab. 1).

Der Zusammenhang zwischen $\varphi(0)$ und βAC für exponentielle Konzentrationsabhängigkeit nach der Theorie von C. WAGNER

Die Gültigkeit des allgemeinen Zusammenhangs zwischen der MATANO-Konzentration $\varphi(0)$ und dem linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 läßt sich auch an dem von C. WAGNER⁵ behandelten Spezialfall der exponentiellen Konzentrationsabhängigkeit nachprüfen. Anstelle des direkten Vergleichs mit den Tabellenwerten wollen wir zeigen, daß Gl. (10) mit den von C. WAGNER angegebenen Interpolationsgleichungen übereinstimmt.

Bei exponentieller Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gilt:

$$D = D(\bar{C}) \cdot \exp [\beta(C - \bar{C})] \quad [\bar{C} = (C_A + C_B)/2].$$

Im Gegensatz zu STOKES und GOSTING und FUJITA führt WAGNER die Ortskoordinate $z' = x/2\sqrt{D_0 t}$ (D_0 Diffusionskoeffizient bei der MATANO-Konzentration C_0) ein, außerdem die dimensionslose Größe $\gamma = \beta(C - C_0)$. Die für jeden vorgegebenen Wert von $\left(\frac{d\gamma}{dz'}\right)_{z'=0} \equiv g = 0,2, 0,4, 0,6 \dots 2,4$ mit Hilfe des MIT differential analyzer erhaltenen zwei Grenzwerte $\gamma_A = \gamma(z' = -\infty)$ und $\gamma_B = \gamma(z' = +\infty)$ sind mit den Ausgangskonzentrationen C_A und C_B durch

$$\gamma_A = \beta(C_A - C_0) \quad \gamma_B = \beta(C_B - C_0)$$

verknüpft. Daraus ergibt sich leicht

$$\varphi(0) = -(\gamma_B + \gamma_A)/(\gamma_B - \gamma_A) \quad (11)$$

sowie folgende Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten bei der MATANO-Konzentration D_0 und dem Diffusionskoeffizienten bei der mittleren Konzentration $D(\bar{C})$:

$$D_0 = D(\bar{C}) \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} (\gamma_B + \gamma_A) \right]. \quad (12)$$

Für den Zusammenhang zwischen dem Hilfsparameter g und $(\gamma_B - \gamma_A)$ bzw. g und $(\gamma_B + \gamma_A)$ sind von WAGNER empirische Interpolationsgleichungen angegeben worden:

$$g = 0,564 (\gamma_B - \gamma_A) - 5 \cdot 10^{-3} (\gamma_B - \gamma_A)^3 + 6,4 \cdot 10^{-5} (\gamma_B - \gamma_A)^5 \quad (13)$$

$$\frac{1}{2} (\gamma_A + \gamma_B) = -0,144 g^2 - 0,0038 g^4. \quad (14)$$

Auf Grund von (11) erhält man daraus

$$\varphi(0) = 0,09161 \beta \Delta C - 8,553 \cdot 10^{-4} \beta^3 (\Delta C)^3 + \text{höhere Glieder} \quad (15)$$

mit ungeradem Exponenten von β .

Bei exponentieller Konzentrationsabhängigkeit sind die Konzentrationskoeffizienten k_2 , k_3 usw. entsprechend der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion

$$D/D(\bar{C}) = \exp [\beta(C - \bar{C})] = 1 + \beta(C - \bar{C}) + \beta^2(C - \bar{C})^2/2 + \beta^3(C - \bar{C})^3/6 + \dots$$

wie folgt festgelegt:

$$k_1 = \beta \qquad k_2 = \beta^2/2 \qquad k_3 = \beta^3/6.$$

Aus Gl. (10) folgt daher

$$\begin{aligned} \varphi(0) &= k_1 \Delta C \cdot 0,90845 - k_1^3 (\Delta C)^3 \{0,00125 + 0,00095 - 0,0013\} \\ \varphi(0) &= 0,090845 k_1 \Delta C - 8,7 \cdot 10^{-4} k_1^3 (\Delta C)^3. \end{aligned} \quad (10b)$$

Der Vergleich mit dem aus den WAGNERSchen Interpolationsgleichungen gewonnenen Ausdruck (15) zeigt, daß der lineare Proportionalitätsfaktor zwischen $\varphi(0)$ und k_1 innerhalb etwa 1% übereinstimmt. Auch die Übereinstimmung des kubischen Korrekturgliedes innerhalb einiger Prozent ist befriedigend, da die Koeffizienten $\Psi_4(0)$, $\Psi_5(0)$, $\Psi_6(0)$ durch graphische Integration gewonnen wurden.

Ersetzt man Gl. (15) durch die vereinfachte Beziehung

$$\varphi(0) = 0,09161 \beta \Delta C - 8,553 \cdot 10^{-4} \beta^3 (\Delta C)^3 + 1,8 \cdot 10^{-6} \beta^6 (\Delta C)^6,$$

so läßt sich durch deren Umkehrung:

$$\beta \Delta C = 10,916 \varphi(0) + 12,144 [\varphi(0)]^3 [1 + \varphi(0)] \quad (16)$$

der exponentielle Konzentrationskoeffizient $\beta \Delta C$ aus der MATANO-Konzentration $\varphi(0)$ eindeutig im gesamten von C. WAGNER berechneten Bereich zwischen $\beta \Delta C = 0 \dots 5$ bestimmen.

Aus der Umkehrung von Gl. (13) und den Gl. (14) und (11) ergibt sich zwischen der MATANO-Konzentration und dem Hilfsparameter g eine praktisch lineare Beziehung (vgl. auch Abb. 2):

$$\begin{aligned} \varphi(0) &= 0,16243 g - 7,4 \cdot 10^{-4} g^3 \quad \text{oder umgekehrt:} \\ g &= 6,1563 \varphi(0) + 1,063 [\varphi(0)]^3. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Theorie von GOSTING und FUJITA läßt sich auch zeigen, daß der Konzentrationsgradient an der Stelle $z = 0$ im Gegensatz zu der Konzentration an dieser Stelle nur wenig verändert wird.

Entsprechend dem Verschwinden der 1. Ableitung der Hilfsfunktionen $\frac{d\Psi_1}{dz}$, $\frac{d\Psi_4}{dz}$, $\frac{d\Psi_5}{dz}$ und $\frac{d\Psi_6}{dz}$ an der Stelle $z = 0$ bleibt:

$$\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)_{z=0} = 1,1284 + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 \{k_1^2 (-0,2001) + k_2 \cdot 0,1132\} + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^4 (\dots).$$

Speziell für exponentielle Konzentrationsabhängigkeit erhält man:

$$\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)_{z=0} = 1,1284 + \beta^2 (\Delta C)^2 \cdot 0,03588 + \beta^4 (\Delta C)^4 (\dots).$$

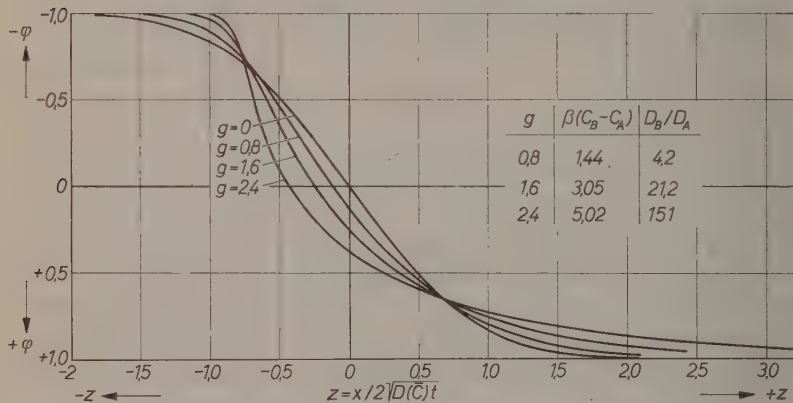


Abb. 2. Konzentrationsverteilung für exponentiell von der Konzentration abhängigen Diffusionskoeffizienten $D(C) = D(\bar{C}) \exp [\beta(C - \bar{C})]$ [$D(\bar{C})$ Diffusionskoeffizient bei der mittleren Konzentration \bar{C}] nach C. WAGNER. Die Ortskoordinate $z' = x/2\sqrt{D_0 t}$ (D_0 Diffusionskoeffizient in der MATANO-Ebene) ist in $z = x/2\sqrt{D(\bar{C}) t}$ umgerechnet

Die Übereinstimmung dieser Gleichung mit der empirischen Beziehung zwischen $\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)_{z=0}$ und g [Gl. (28) von C. WAGNER] ergibt sich durch Kombination mit Gl. (13) unter Beachtung der Verschiedenheit von z' und z [Gl. (12)].

Für kleines k_1 bzw. vernachlässigbares $\left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2$ stimmen also die Neigungen der idealen und der Kurve mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten praktisch überein, vgl. Abb. 2.

Der Konzentrationsgradient an der MATANO-Ebene erscheint daher zur Bestimmung des Konzentrationskoeffizienten k_1 bzw. β , insbesondere für kleine k_1 -Werte wenig geeignet. Günstigere Verhältnisse liegen dagegen beim maximalen Konzentrationsgradienten vor, dessen Zusammenhang mit der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten an anderer Stelle behandelt werden soll.

Diskussion

Zunächst soll die Frage erörtert werden, inwieweit die Konzentrationseffekte von dem Konzentrationsunterschied zwischen oberer und unterer Lösung ΔC abhängen. Das in Gl. (5) von GOSTING und FUJITA auftretende φ_1 enthält nach Gl. (6) k_1 als Faktor. Die Wirkung der linearen Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten auf die Gestalt der Konzentrationsverteilungskurve nimmt also ab, wenn entweder k_1 oder ΔC vernachlässigbar sind. Entsprechendes gilt für höhere Konzentrationsabhängigkeit. Wenn man das Konzentrationsintervall ΔC so klein wählt, daß im gemessenen Konzentrationsgebiet die Größe $\left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 \Psi_1$ unterhalb des Meßfehlers der Konzentrationsbestimmung bleibt, läßt sich eine lineare Konzentrationsabhängigkeit zum Verschwinden bringen. Durch die Verkleinerung von ΔC wird aber (bei konstantem Absolutfehler der Konzentrationsbestimmung δC) der Relativfehler des Diffusionskoeffizienten $\delta D/D$ vergrößert³. Diffusionsmessungen bei sehr kleinen Konzentrationsunterschieden ΔC haben außerdem den Nachteil, daß es wegen des entsprechend kleinen Dichteunterschiedes zwischen oberer und unterer Lösung nicht immer gelingt, die Grenzfläche einwandfrei zu schärfen, also die Anfangsstörung Δt klein zu halten¹⁰. Insbesondere bei starker Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann die zu ihrer Eliminierung erforderliche Verkleinerung des Konzentrationsunterschiedes ΔC zu einer wachsenden Ungenauigkeit und Unsicherheit in der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten führen.

Der Zusammenhang zwischen der unteren Meßgrenze bzw. dem Meßfehler der Konzentrationskoeffizienten δk_i ($i = 1, 2, \dots$) und dem Relativfehler der Konzentrationsbestimmung $\delta C/\Delta C$ bei konstantem ΔC ergibt sich folgendermaßen:

1. Der Meßfehler bzw. die Meßgrenze für den linearen Konzentrationskoeffizienten δk_1 folgt aus Gl. (7) bei Vernachlässigung von $\left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2$. Unter Berücksichtigung von $\delta \varphi = 2 \delta C/\Delta C$ für konstantes ΔC und $(\Psi_1)_{\max} = 0,1869$ bei $z = 0$ ergibt sich [vgl. (8)]:

$$2 \delta C/\Delta C = 0,18169 \left(\frac{\Delta C}{2}\right) \delta k_1 \quad \text{oder} \quad \delta k_1 \Delta C = 22,016 \frac{\delta C}{\Delta C}.$$

Bei $\frac{\delta C}{\Delta C} = 0,1\%$ sind also k_1 -Werte bis $2,2 \cdot 10^{-2}$, bei $\frac{\delta C}{\Delta C} = 0,01\%$ sind k_1 -Werte bis $2,2 \cdot 10^{-3}$ noch meßbar, siehe Tab. 2.

¹⁰ Vgl. hierzu z. B. O. BRYNGDAHL, Acta chem. scand. **11** (1957) 1017.

Die entsprechende Bestimmung der Meßgrenze des Koeffizienten der quadratischen Konzentrationsabhängigkeit k_2 und die Abschätzung des Gültigkeitsbereichs der linearen Beziehung zwischen der MATANO-Konzentration $\varphi(0)$ und k_1 ist streng nur bei Kenntnis der höheren Konzentrationskoeffizienten möglich. Ohne diese Kenntnis müssen wir einen bestimmten funktionellen Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und Konzentration annehmen, wodurch bei Reihenentwicklung dieser Funktion die höheren Konzentrationskoeffizienten festgelegt und in Einheiten von k_1 ausgedrückt werden können. Damit unsere Abschätzung den Charakter einer unteren Grenze gewinnt¹¹, wollen wir den von FUJITA^{6a} behandelten Extremfall der Konzentrationsabhängigkeit entsprechend der Ableitung der geometrischen Reihe heranziehen:

$$D/D_0 = 1/(1 \pm \alpha c)^2 = 1 \mp 2 \alpha c + 3 \alpha^2 c^2 \mp 4 \alpha^3 c^3 + \dots$$

Entwickelt man D nach der mittleren Konzentration \bar{C} statt nach $c = 0$, so erhält man entsprechend:

$$\begin{aligned} D/D(\bar{C}) &= 1/\left[1 - \frac{k_1}{2} (C - \bar{C})\right]^2 = 1 + k_1(C - \bar{C}) + \frac{3}{4} k_1^2(C - \bar{C})^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} k_1^3(C - \bar{C})^3 + \dots \\ &= 1 + \frac{1}{2} k_1 \Delta C \varphi + \frac{3}{16} k_1^2 (\Delta C)^2 \varphi^2 + \frac{1}{16} k_1^3 (\Delta C)^3 \varphi^3 + \dots \end{aligned}$$

Die Koeffizienten sind also größer als die der Exponentialreihe:

$$\begin{aligned} D/D(\bar{C}) &= \exp \frac{1}{2} \beta \Delta C \varphi = 1 + \frac{1}{2} \beta \Delta C \varphi + \frac{1}{8} \beta^2 (\Delta C)^2 \varphi^2 \\ &\quad + \frac{1}{48} \beta^3 (\Delta C)^3 \varphi^3 + \dots \end{aligned}$$

und auch größer als die Koeffizienten der von FUJITA^{6a} zur Behandlung eines Extremums der D - c -Kurve herangezogenen Funktion:

$$\begin{aligned} D/D_0 &= 1/(1 + 2 \alpha c + \beta c^2) = 1 - 2 \alpha c + (4 \alpha^2 - \beta) c^2 \\ &\quad - 4 \alpha (2 \alpha^2 - \beta) c^3 + \dots, \end{aligned}$$

¹¹ Vgl. hierzu J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956, S. 267.

da wegen der beiden Bedingungen für ein Extremum zwischen $c = 0$ und $c = 1$

$$0 < -\alpha/\beta < 1 \quad 0 < \alpha^2/\beta < 1$$

$4\alpha^2 - \beta < 3\alpha^2$ und $4\alpha(2\alpha^2 - \beta) < 4\alpha^3$ usw. sein müssen¹².

2. Spielen quadratische Glieder eine Rolle, sind kubische Glieder aber noch vernachlässigbar, so ist die Frage von Bedeutung, wann sich ein Unterschied zwischen rein linearer und gleichzeitiger linearer und quadratischer (also z. B. exponentieller) Konzentrationsabhängigkeit ermitteln läßt. Der Maximalwert von Ψ_3 beträgt etwa 0,066 und liegt zwischen $z = 1,1 - 1,2$, siehe Abb. 1. Aus Gl. (7) erhalten wir also

$$2\delta C/\Delta C = (\Delta C/2)^2 \cdot 0,066 \cdot \delta k_2 \quad \text{oder} \quad \delta k_2(\Delta C)^2 = 121,1 \delta C/\Delta C.$$

Für eine Konzentrationsabhängigkeit entsprechend der Ableitung der geometrischen Reihe ergibt sich:

$$2\delta C/\Delta C = \frac{3}{16} \cdot 0,066 \cdot (\Delta C)^2 \cdot \delta(k_1^2) \quad \text{oder} \quad \delta k_1(\Delta C) = 12,7 \sqrt[3]{\delta C/\Delta C},$$

und für exponentielle Konzentrationsabhängigkeit:

$$2\delta C/\Delta C = \frac{1}{8} \cdot 0,066 \cdot (\Delta C)^2 \cdot \delta(k_1^2) \quad \text{oder} \quad \delta k_1(\Delta C) = 15,6 \sqrt[3]{\delta C/\Delta C}.$$

δk_1 -Werte für $\delta C/\Delta C = 0,1\%$ bzw. $0,01\%$ sind in Tab. 2 verzeichnet.

Bei k_1 -Werten oberhalb dieser Grenzwerte können also im Meßbereich Abweichungen von der Konzentrationsverteilung mit rein linearer Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten auftreten.

3. Der Gültigkeitsbereich der linearen Beziehung zwischen $\varphi(0)$ und k_1 ergibt sich aus der Größe des kubischen Terms an der Stelle $z = 0$.

a) Für lineare Konzentrationsabhängigkeit folgt aus Gl. (10):

$$\varphi(0) = k_1 \Delta C \cdot 0,090845 - k_1^3 (\Delta C)^3 \cdot 0,00125, \quad (10a)$$

b) für exponentielle Konzentrationsabhängigkeit:

$$\varphi(0) = \beta \Delta C \cdot 0,090845 - \beta^3 (\Delta C)^3 \cdot 0,00087, \quad (10b)$$

¹² Vgl. hierzu J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956, S. 172.

c) bei Konzentrationsabhängigkeit entsprechend der Ableitung der geometrischen Reihe ($k_2 = 3 k_1^2/4$, $k_3 = k_1^3/2$):

$$\varphi(0) = k_1 \Delta C \cdot 0,090845 + k_1^3 (\Delta C)^3 \cdot 0,0014. \quad (10c)$$

Abweichungen von der linearen Beziehung treten also für die drei betrachteten Fälle bei folgenden Grenzwerten von k_1 auf:

a) $\delta k_1 \Delta C = 11,7 \sqrt[3]{\delta C / \Delta C}$; b) $\delta k_1 \Delta C = 13,3 \sqrt[3]{\delta C / \Delta C}$; c) $\delta k_1 \Delta C = 11,3 \sqrt[3]{\delta C / \Delta C}$. δk_1 -Werte für $\delta C / \Delta C = 0,1$ bzw. $0,01\%$ sind in Tab. 2 verzeichnet.

Die sich im ungünstigsten Falle c) ergebenden Grenzwerte von k_1 von 1,13 bzw. 0,52 für $\delta C / \Delta C = 0,1\%$ bzw. $0,01\%$ entsprechen einem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $D_B/D_A = 3,5$ bzw. 1,7.

Tabelle 2

Untere Grenze der Meßbarkeit von $k_1 (\Delta C)$ und $k_2 (\Delta C)^2$ sowie Gültigkeitsbereich der linearen Beziehung zwischen $\varphi(0)$ und k_1 bzw. β [Gl. (8)] für verschiedene Fälle der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten: a) lineare Konzentrationsabhängigkeit, b) exponentielle Konzentrationsabhängigkeit, c) Konzentrationsabhängigkeit entsprechend der Ableitung der geometrischen Reihe

Untere Grenze der Meßbarkeit von	an der Stelle $z =$ (maximale Abweichung)	ausgedrückt in Einheiten von $k_1 \Delta C$ bei einer Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung von					
		0,1%			0,01%		
$k_1 (\Delta C)$	0	0,02			0,002		
$k_2 (\Delta C)^2$	1,1—1,2	b)		c)	b)		c)
		0,49		0,40	0,16		0,13
$\varphi_3 (\Delta C/2)^3$	0	a)	b)	c)	a)	b)	c)
		1,17	1,33	1,13	0,54	0,62	0,52

Mindestens bis zu diesen Grenzwerten läßt sich der lineare bzw. exponentielle Konzentrationskoeffizient k_1 bzw. β eindeutig allein aus der MATANO-Konzentration, also ohne Kenntnis der Konzentrationsverteilung an anderen Stellen ($z \neq 0$) bestimmen. Infolge des Hinzutretens kubischer Glieder ist dagegen oberhalb dieser Werte aus der MATANO-Konzentration allein keine eindeutige Aussage mehr über k_1 bzw. β möglich.

4. Für den Spezialfall der exponentiellen Konzentrationsabhängigkeit läßt sich aus der Theorie von C. WAGNER der Zusammenhang zwischen β und $\varphi(0)$ auch noch angeben, wenn höhere als kubische Glieder berücksichtigt werden müssen [Gl. (16)].

Die Behandlung des allgemeineren Problems, nämlich die Einzelbestimmung der Koeffizienten k_1, k_2, k_3 bei Berücksichtigung kubischer Glieder geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus und soll zurückgestellt werden, bis die genauen Werte der kubischen Hilfsfunktionen $\Psi_4(z), \Psi_5(z), \Psi_6(z)$ vorliegen.

Die Arbeit ist von Herrn Prof. Dr. W. JOST durch eine Beihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt worden. Für diese Hilfe danken wir herzlich. Außerdem sind wir den Herren Prof. Dr. E. I. TAKIZAWA und Dr. V. FREISE für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

II. Die Bestimmung des Konzentrationskoeffizienten k_2

Von

E. KRÜCKE

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. Mai 1960)

Zusammenfassung

Bei einer Reihe von Flüssigkeits- und Metallsystemen läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten weder mit Hilfe des Ansatzes von STOKES für lineare Konzentrationsabhängigkeit, noch mittels der von C. WAGNER vorgeschlagenen Methode für exponentielle Konzentrationsabhängigkeit behandeln.

Im Anschluß an eine Methode von CREETH zur Bestimmung des linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 , die aber streng nur für vernachlässigbares k_2 bzw. vernachlässigbares $(\Delta C)^2$ gilt, wird eine neue Methode zur Bestimmung des quadratischen Konzentrationskoeffizienten k_2 in der Reihenentwicklung für den Diffusionskoeffizienten:

$$D(C) = D(\bar{C}) \{1 + k_1 (C - \bar{C}) + k_2 (C - \bar{C})^2 + k_3 (C - \bar{C})^3 + \dots\}$$

vorgeschlagen. Hierbei wird im gesamten Meßbereich die gemessene Ortskoordinate (mit $k_1 \neq 0$, $k_2 \neq 0$) mit der Ortskoordinate ($k_1 \neq 0$, $k_2 = 0$) in Beziehung gesetzt, die sich auf Grund des in der ersten Mitteilung behandelten Zusammenhanges zwischen k_1 und der MATANO-Konzentration ergibt. Die Methode versagt beim Insspielkommen kubischer und höherer Glieder dieser Reihe.

Im Rahmen eines Überblicks über die verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei der mittleren Konzentration $D(\bar{C})$ wird die Methode des „common point“ ausführlich diskutiert.

Einleitung

Die lineare und exponentielle Konzentrationsabhängigkeit stellen zwar zwei wichtige Typen der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten dar, wir finden aber sowohl bei Metallen¹ als auch

¹ Vgl. z. B. W. SEITH: Diffusion in Metallen, Berlin 1955, S. 101, 105/7; Y. ADDA and J. PHILIBERT, Rev. Métallurgie **54** (1957) 597; Colloque sur la Diffusion à l'Etat Solide, Saclay 1958, S. 103.

bei Flüssigkeiten² eine Reihe von Beispielen für einen Verlauf der D - C -Kurve, vor allem im gesamten Konzentrationsbereich, der weder durch den linearen noch den exponentiellen Ansatz dargestellt werden kann. Durch geeignete Unterteilung des Konzentrationsbereichs ist dies zwar angenähert möglich, das Verfahren setzt aber vorherige Kenntnis des D - C -Zusammenhangs voraus.

Auf Ansätze von FUJITA zur theoretischen Behandlung derartiger Systeme war schon in der vorhergehenden Mitteilung³ hingewiesen worden.

Im folgenden sei auf die Bestimmung von k_2 aus dem Verlauf der φ - z -Kurve bei bekanntem k_1 näher eingegangen, wobei ebenso wie in I vorausgesetzt wird, daß kubische und höhere Glieder in der Reihe

$$D(C) = D(\bar{C}) \{1 + k_1 (C - \bar{C}) + k_2 (C - \bar{C})^2 + k_3 (C - \bar{C})^3 + \dots\}$$

vernachlässigbar sind.

Hierzu wird zunächst die Besprechung einer Methode zur Bestimmung von k_1 vorausgeschickt, die unter Anknüpfung an die Theorie von GOSTING und FUJITA⁴ von CREETH⁵ entwickelt worden ist, aber von der in I beschriebenen Methode abweicht.

Die Methode von CREETH zur Bestimmung von k_1

Während nach GOSTING und FUJITA⁴ bei festem z die Abweichung von der idealen Konzentrationsverteilung (Fehlerintegral) mittels der Hilfsfunktionen Ψ_i und der Konzentrationskoeffizienten k_i durch Gl. (I, 7)

$$\varphi(z) = \Psi_0(z) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 \Psi_1(z) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 \{k_1^2 \Psi_2(z) + k_2 \Psi_3(z)\} \quad (1)$$

erfaßt wird, wird von CREETH⁵ bei festgehaltener reduzierter Konzentration φ der Zusammenhang zwischen der tatsächlich beobachteten

² Vgl. z. B. D. K. ANDERSON, J. R. HALL and A. L. BABB, J. phys. Chem. **62** (1958) 404; P. C. CARMAN and L. MILLER, Trans. Faraday Soc. **55** (1959) 1831, 1838.

³ E. KRÜCKE und H. LEY, Z. physik. Chem. Neue Folge **26** (1960) 187–201, (im folgenden als I zitiert). Gleichungen aus dieser Arbeit werden mit vorgesetzter I zitiert.

⁴ L. J. GOSTING and H. FUJITA, J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 1359.

⁵ J. M. CREETH, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 6428.

(reduzierten) Ortskoordinate $z = x/2\sqrt{D(\bar{C})t}$ und der Ortskoordinate $z^* = x/2\sqrt{Dt}$ betrachtet, die bei idealem Verlauf des Diffusionsvorganges auftreten würde, vgl. Abb. 1. z^* ist also das Argument des Fehlerintegrals mit konstantem Diffusionskoeffizienten D . Bei fest-

gehaltener reduzierter Konzentration ergibt sich folgende TAYLORSche Reihe für z , wobei kubische und höhere Glieder als vernachlässigbar angenommen werden:

$$z = z^* + k_1 \left(\frac{\partial z}{\partial k_1} \right) + \frac{k_1^2}{2} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial k_1^2} \right) + k_2 \left(\frac{\partial z}{\partial k_2} \right).$$

Unter Berücksichtigung von

$$\left(\frac{\partial z}{\partial k_1} \right) = - \left(\frac{\partial z}{\partial \varphi} \right)_{k_1} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial k_1} \right)_{z, k_2}$$

und

$$\left(\frac{\partial z}{\partial k_2} \right) = - \left(\frac{\partial z}{\partial \varphi} \right)_{k_2} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial k_2} \right)_{z, k_1}$$

erhält man hieraus

$$z = z^* - \left(\frac{\Delta C}{2} \right) k_1 R(z^*) + \left(\frac{\Delta C}{2} \right)^2 \left\{ \frac{k_1^2}{2} S(z^*) - k_2 T(z^*) \right\}. \quad (2)$$

CREETH hat die Funktionen R , S und T in Abhängigkeit von z^* tabelliert. Zwischen ihnen und den Hilfsfunktionen Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 von GOSTING und FUJITA besteht folgender Zusammenhang:

$$R(z) = \Psi_1 / \Phi'(z)$$

$$T(z) = \Psi_3 / \Phi'(z)$$

$$S(z) = 2z [R(z)]^2 + \frac{2R(z)}{\Phi'(z)} \left(\frac{\partial \Psi_1}{\partial z} \right) - \frac{2\Psi_2(z)}{\Phi'(z)}.$$

Für kleines k_1 bzw. ΔC kann man sich auf den linearen Term in Gl. (2) beschränken. Bestimmt man den Wert z_1 für eine bestimmte Konzentration φ im oberen Ast und z_2 für die dazu symmetrisch

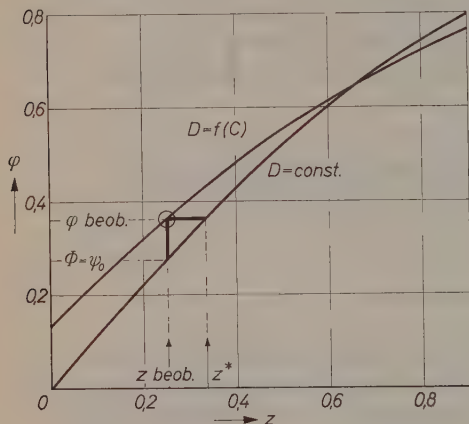


Abb. 1. Behandlung der Abweichung eines Meßpunktes \odot im φ - z -Diagramm gegenüber dem idealen Φ - z^* -Diagramm: a) nach GOSTING und FUJITA für konstantes z [Gl. (1)]; b) nach CREETH für konstantes φ [Gl. (2)]

liegende Konzentration $- \varphi$ im unteren Ast der Konzentrationsverteilungskurve, so erhält man also

$$\begin{aligned} z_1 &= z_1^* - \left(\frac{\Delta C}{2} \right) k_1 R(z_1^*) \\ z_2 &= z_2^* - \left(\frac{\Delta C}{2} \right) k_1 R(z_2^*) . \end{aligned} \quad (3)$$

Da $R(z^*)$ eine gerade Funktion ist, ergibt die Differenz beider Gleichungen

$$z_1 - z_2 - (z_1^* - z_2^*) = - \left(\frac{\Delta C}{2} \right) k_1 \{ R(z_1^*) - R(z_2^*) \} = 0$$

oder

$$z_1 - z_2 = 2 z_1^* ,$$

d. h. die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten fällt in erster Näherung heraus. Die Auftragung von $(x_1 - x_2)/4 \sqrt{t}$ gegen z^* liefert unmittelbar $\sqrt{D(\bar{C})}$.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß der Koordinatenursprung $x = 0$ nicht bestimmt zu werden braucht, vgl. LONGSWORTH⁶.

Andererseits ermöglicht die Bestimmung der x -Werte oder deren Unterschiede Δx für Konzentrationen, die *nicht* symmetrisch zueinander liegen, auf Grund von Gl. (3) die Bestimmung von k_1 . Die Auftragung von $z - z^* = x/2 \sqrt{D(\bar{C}) t} - z^*$ (wobei der nach der obigen Methode ermittelte $D(\bar{C})$ -Wert eingesetzt wird) gegen $R(z^*)$ bzw. von $\Delta z - \Delta z^*$ gegen $\Delta R(z^*)$ ergibt eine durch den Ursprung gehende Gerade mit der Neigung $- k_1 \Delta C/2$. Abb. 2 zeigt die Bestimmung von k_1 nach CREETH für das System Butanol-Wasser.

Wird der quadratische Term $(\Delta C)^2$ wesentlich infolge größerem k_1 und/oder k_2 , so tritt dies in der Auftragung von $z - z^*$ gegen $R(z^*)$ durch Abweichung von der Geraden und Nichtschneiden des Koordinatenursprungs in Erscheinung, da $S(z^*)$ und $T(z^*)$ ungerade Funktionen sind.

Solange der quadratische Konzentrationskoeffizient k_2 bzw. quadratische Glieder $(\Delta C)^2$ vernachlässigbar sind, ist das Verfahren von CREETH wegen der Heranziehung einer größeren Zahl von Meßpunkten an verschiedenen Stellen der Konzentrationsverteilungskurve zwar grundsätzlich genauer als die Bestimmung von k_1 an einer

⁶ L. G. LONGSWORTH, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 4155.

einigen Stelle, z. B. aus der MATANO-Konzentration; es hat aber den prinzipiellen Nachteil, daß die von k_1 und k_2 einzeln herrührenden Effekte nicht einwandfrei voneinander getrennt werden können. Ist aber k_1 eindeutig aus der MATANO-Konzentration bestimmt worden [Gl. (I, 8)], so läßt sich k_2 aus dem Unterschied zwischen der gemessenen Konzentrationsverteilungskurve mit $k_1 \neq 0$, $k_2 \neq 0$ und der für

$k_1 \neq 0$, $k_2 = 0$ berechneten Kurve ermitteln.

Zuvor ist aber ein Eingehen auf die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von $D(\bar{C})$ notwendig.

Methoden zur Bestimmung von $D(\bar{C})$, der „common point“

1. Die von CREETH⁵ herangezogene Methode zur Bestimmung von $D(\bar{C})$ durch Ermittlung der Eindringtiefen von symmetrisch zueinander liegenden Konzentrationen ist nur für vernachlässigbares $(\Delta C)^2$, also für kleines k_1 und vernachlässigbares k_2 verwendbar.

2. Zwischen den nach der Flächenhöhenmethode bzw. nach der 2. Momentenmethode berechneten Diffusionskoeffizienten

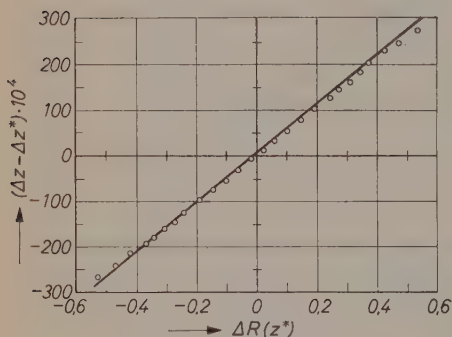


Abb. 2 Bestimmung des linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 nach CREETH für das System Butanol—Wasser ($\bar{C} = 0,1423$ M) bei 25°C (○ Mittelwerte aus Messungen bei vier verschiedenen Zeiten, — berechnete Kurve aufgrund der k_1 - und k_2 -Werte von LYONS und SANDQUIST)

$$\mathfrak{D}_A = \frac{(C_B - C_A)^2}{4\pi t (\partial C / \partial x)_{\max}^2} \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{D}_{2m} = \frac{1}{2t(C_B - C_A)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial C}{\partial x} x^2 dx$$

und $D(\bar{C})$ besteht nach GOSTING und FUJITA⁴ folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_A &= D(\bar{C}) \{1 - (0,07048 k_1^2 + 0,05016 k_2) (\Delta C)^2 + 0 [(\Delta C)^4]\}, \\ \mathfrak{D}_{2m} &= D(\bar{C}) \{1 + 0,08333 k_2 (\Delta C)^2 + 0 [(\Delta C)^4]\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Bestimmung von $D(\bar{C})$ erfordert in jedem Fall mehrere unabhängige Diffusionsmessungen mit verschiedenen Konzentrationsunterschieden ΔC und gleicher mittlerer Konzentration \bar{C} . Die Auftragung von \mathfrak{D}_A bzw. \mathfrak{D}_{2m} gegen $(\Delta C)^2$ ergibt dann durch Extrapolation $D(\bar{C})$,

vgl.⁴, S. 1364, Abb. 3. Für rein lineare Konzentrationsabhängigkeit stimmen $D(\bar{C})$ und der nach der Konzentration gemittelte Diffusionskoeffizient \bar{D} überein, und damit werden auch \mathfrak{D}_{2m} und $D(\bar{C})$ identisch^{7,8} in Übereinstimmung mit (4).

3. STOKES^{8,9} hatte bei der mathematischen Behandlung der linearen Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bereits darauf aufmerksam gemacht, daß an zwei Stellen, den sog. „common points“

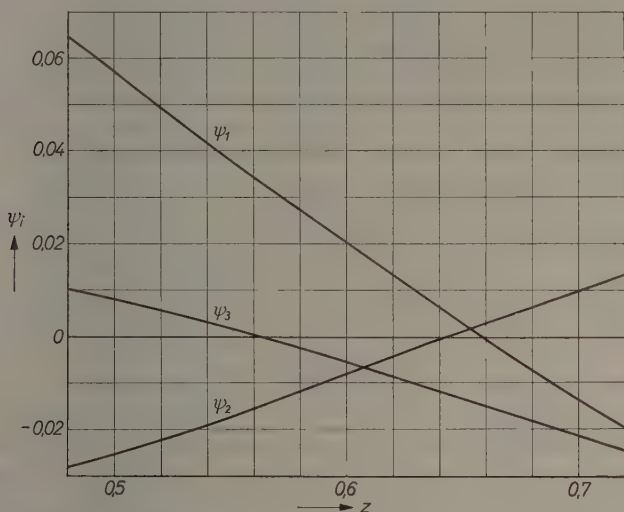


Abb. 3. Verlauf der Hilfsfunktionen ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 zwischen $z = 0,5$ und $z = 0,7$

der (normierten) Konzentrationsverteilungskurve die ideale Kurve mit der Kurve mit linearer Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten übereinstimmt, unabhängig vom Wert von k_1 . Die Schnittpunkte liegen nach STOKES symmetrisch zueinander bei $z_c = +0,66$ bzw. $-0,66$. STOKES konnte aber keine Begründung hierfür angeben.

Wir wollen den common point auf Grund der Theorie von GOSTING und FUJITA etwas näher betrachten.

⁷ Vgl. G. KRAUS, J. chem. Physics **20** (1952) 200; W. JOST, Diffusion, Darmstadt 1957, S. 48/49.

⁸ R. H. STOKES, Trans. Faraday Soc. **48** (1952) 887.

⁹ J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956, S. 271, 275/6.

a) Bei rein linearer Konzentrationsabhängigkeit und mit Berücksichtigung kubischer Glieder muß nach Gl. (I, 6) wegen $\varphi = \Psi_0$ für den common point folgende Beziehung gelten:

$$\Psi_1(z_c) + k_1 \left(\frac{\Delta C}{2} \right) \Psi_2(z_c) + k_1^2 \left(\frac{\Delta C}{2} \right)^2 \Psi_4(z_c) = 0 \dots \quad (5)$$

Die völlige Unabhängigkeit von k_1 ist streng nur für $\Psi_1(z_c) = \Psi_2(z_c) = \dots = \Psi_4(z_c) = 0$ beim gleichen Wert von z_c erfüllt. $\Psi_1(z) = 0$ liegt bei 0,6585*, $\Psi_2(z) = 0$ aber bei 0,644, siehe Abb. 3. (Die Werte von $z = 0,50, 0,60, 0,70$ sind der Tabelle von GOSTING und FUJITA entnommen, die Zwischenwerte in Abständen von $\Delta z = 0,02$ für Ψ_1 und Ψ_2 von uns neu berechnet worden.) Die Nullstelle der durch graphische Integration erhaltenen Hilfsfunktion Ψ_4 liegt bei etwa 0,67. Wegen der Nichtübereinstimmung der Nullstellen hängt also der common point streng genommen von k_1 ab. Bei positiven k_1 -Werten erfolgt eine geringe (etwa lineare) Zunahme des z_c -Wertes mit k_1 , bei negativen k_1 -Werten resultiert dagegen wegen $\Psi_2(0,66) = +0,0029$ und $\Psi_4(0,66) \approx +0,0017$ gemäß Gl. (5) bis zu sehr großen $k_1 \Delta C$ -Werten ($-3,0$) eine angenäherte Unabhängigkeit des common point von k_1 , siehe Tab. 1.

Eine Nachprüfung dieser Resultate an Hand der bis $k_1 \Delta C = 1,507$ von STOKES angegebenen Tabellenwerte ist wegen der Größe der Δz -Schritte von 0,2 schwierig.

b) Bei exponentieller Konzentrationsabhängigkeit erhalten wir aus Gl. (I, 6):

$$\begin{aligned} & \Psi_1(z_c) + \beta \left(\frac{\Delta C}{2} \right) \left\{ \Psi_2(z_c) + \frac{\Psi_3(z_c)}{2} \right\} \\ & + \beta^2 \left(\frac{\Delta C}{2} \right)^2 \left\{ \Psi_4(z_c) + \frac{\Psi_5(z_c)}{2} + \frac{\Psi_6(z_c)}{6} \right\} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Während die Nullstellen von $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_4, \Psi_5$ zwischen $z = 0,65$ bis $0,68$ liegen, liegt die Nullstelle von Ψ_3 bei $z = 0,562$ (siehe Abb. 3), die durch graphische Integration gewonnene Nullstelle von Ψ_6 etwa bei $z = 0,82$. Am „common point“ ($z = 0,66$) nimmt Ψ_3 den Wert $-0,0146$, Ψ_6 den Wert $+0,024$ an. Die Wanderung des common point für verschiedene positive und negative $\beta \Delta C$ -Werte geht aus Tab. 1 hervor. Bei positivem $\beta \Delta C$ wird die Verschiebung von z_c im wesentlichen klein gehalten durch die entgegengesetzt wirkenden Einflüsse von $\beta \Delta C \Psi_3/4$ und $\beta^2 (\Delta C)^2 \Psi_6/24$, bei negativem $\beta \Delta C$ wirken dagegen die genannten Größen in gleicher Richtung und führen zu einer Verschiebung des common point zu höheren z -Werten etwa proportional $\beta \Delta C$.

Die gute Übereinstimmung der z_c -Werte aus Tab. 1 für exponentielle Konzentrationsabhängigkeit mit den nach Umrechnung von z' auf z erhaltenen Tabellenwerten von C. WAGNER¹⁰ geht aus I, Abb. 2 hervor¹¹. Hierbei ist der Zusammenhang

$$\varphi(z, -\beta \Delta C) = -\varphi(-z, +\beta \Delta C)$$

* Die angenäherte Bestätigung des common point auf Grund der Nullstelle von $R(z) = \Psi_1/\Phi'$ ist schon durch CREETH⁵ erfolgt.

¹⁰ C. WAGNER, Trans. AIME J. Metals 4 (1952) 91.

¹¹ Siehe auch J. CRANK: The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956, S. 267/8 (Abb. 12.5 und 12.6).

Tabelle 1. Abhängigkeit des „common point“ z_c von Größe und Vorzeichen. a) des linearen Konzentrationskoeffizienten $k_1 \Delta C$, b) des exponentiellen Konzentrationskoeffizienten $\beta \Delta C$, nach der Theorie von GOSTING und FUJITA unter Berücksichtigung kubischer Glieder*

a)			b)		
z_c für $k_1 \Delta C$			z_c für $\beta \Delta C$		
$ k_1 \Delta C $	positiv	negativ	$ \beta \Delta C $	positiv	negativ
0	0,6585	0,6585	0	0,6585	0,6585
0,322	0,6600	0,6574	0,5	0,6555	0,6623
1,014	0,6653	0,6566	1,0	0,6536	0,6666
1,507	0,6703	0,6568			
2,0	0,6758	0,6573	2,0	0,6543	0,6768
2,5	0,6806	0,6580			
3,0	0,6845	0,6588	3,0	0,6623	0,6867

* Berechnet durch quadratisches Eingabeln, siehe z. B. R. ZURMÜHL, Praktische Mathematik, Berlin 1957, S. 17.

zu berücksichtigen. Selbst noch für $+\beta \Delta C = 5$ bleibt ein common point erhalten. Eine Ausdehnung der Berechnung nach Gl. (6) bis zu diesem Wert ist aber nicht möglich, da schon ab $\beta \Delta C = 2$ bzw. 3 höhere als kubische Glieder wesentlich werden.

Die praktische Bestimmung von $D(\bar{C})$ aus dem common point erfolgt folgendermaßen. Nach Auftragung von φ gegen die normierte (zeitunabhängige) Ortskoordinate $y = x/\sqrt{t}$ * wird durch Interpolation der y_c -Wert für $\varphi_c = \Phi_c = 0,649$ bestimmt, woraus man durch Vergleich mit dem zugehörigen Argument $0,66 = z_c = y_c/2\sqrt{D}$ des Fehlerintegrals $\Phi_c D = D(\bar{C})$ erhält.

Liegt weder $k_2 = 0$ (lineare Konzentrationsabhängigkeit) noch $k_2 = k_1^2/2$ (exponentielle Konzentrationsabhängigkeit) vor, so müssen wir also insbesondere für $k_2 > k_1^2/2$ mit einer stärkeren und ohne Kenntnis von k_2 nicht mehr wie in Tab.1 vorauszusagenden Verschiebung des „common point“ gegenüber dem Wert $z_c = 0,66$ rechnen, so daß also in diesem Falle keine einwandfreien $D(\bar{C})$ -Werte erhalten werden.

Da die im nächsten Abschnitt behandelte Bestimmung von k_2 die genaue Kenntnis von $D(\bar{C})$ erfordert, die oben erwähnten Methoden 1 und 3 aber den Einfluß von k_2 auf $D(\bar{C})$ nicht berücksichtigen, müßte man zur genauen Bestimmung von k_2 mit Hilfe dieser Methoden

* Eine etwaige Anfangsstörung Δt läßt sich durch Auftragung von x^2/z^2 gegen t ermitteln.

ein Iterationsverfahren verwenden, oder auf das umständliche Verfahren 2 zurückgreifen. Insbesondere für größere k_2 -Werte erscheint daher das folgende direkte und exakte Verfahren zur Bestimmung von $D(\bar{C})$ zweckmäßiger.

4. Sind die Konzentrationskoeffizienten k_i sämtlich bekannt, so läßt sich der φ - z -Zusammenhang im ganzen Konzentrationsbereich berechnen und mit den gemessenen Werten vergleichen. Man erhält aus der Neigung der Auftragung der gemessenen $y = x/\sqrt{t}$ -Werte gegen die der gleichen Konzentration entsprechenden z -Werte $D(\bar{C})$, wobei man sich aber zweckmäßig auf einen Konzentrationsbereich von $\varphi = 0,4$ bis $0,88$ beschränkt¹². Ist dagegen der φ - z -Zusammenhang auf Grund fehlender oder ungenauer Kenntnis der Konzentrationskoeffizienten k_i nicht einwandfrei bestimmt worden, so gibt sich dies bei sonst einwandfreier Durchführung des Diffusionsversuches (Abwesenheit systematischer Fehler) im y - z -Diagramm durch eine Abweichung von der zu erwartenden Geraden bzw. durch eine stärkere Streuung der Punkte gegenüber der normalen Meßstreuung zu erkennen.

Im folgenden sei durch die Indices q bzw. l quadratische Konzentrationsabhängigkeit ($k_2 \neq 0$) bzw. lineare Konzentrationsabhängigkeit ($k_1 \neq 0$) bezeichnet.

In Abb. 4 sind die gemessenen y_{q+l} -Werte gegen die berechneten z_l -Werte aufgetragen, die sich auf Grund von

$$z_l = z^* - \left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 R(z^*) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 \frac{k_1^2}{2} S(z^*) \quad (2a)$$

ergeben, wobei die gemäß Gl. (I, 8) aus der MATANO-Konzentration erhaltenen k_1 -Werte einzusetzen sind. Dem Beispiel in Abb. 4 liegt $k_1 = k_2 = 1,075$ und $D(\bar{C}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ zugrunde. Der Konzentrationsbereich $\varphi = 0,4$ bis $0,88$ ist abgegrenzt. Es ergibt sich eine deutliche Abweichung vom linearen Zusammenhang. Entsprechend den Nullstellen der Funktion $\Psi_3(z^*)$ bzw. $T(z^*)$ stimmen z_q und z_l nur für den Koordinatenursprung und für $z^* = 0,562$ überein. Es gilt also nach Gl. (2a)

$$z_{q+l} = z_l = 0,562 - \left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 R(0,562) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 \frac{k_1^2}{2} S(0,562). \quad (2b)$$

Man erhält für $k_1 = 1,075$ hieraus mit $R(0,562) = +0,041$ und $S(0,562) \approx +0,01$ $z_{q+l} = z_l = 0,542$, was $\varphi = 0,557$ entspricht.

¹² E. KRÜCKE, Z. physik. Chem. Neue Folge (demnächst).

Ähnlich wie bei rein linearer bzw. exponentieller Konzentrationsabhängigkeit mit Hilfe des common point läßt sich also auch bei beliebigem k_2 der Wert für $D(\bar{C})$ einwandfrei bestimmen, indem man nach Auftragung von φ gegen die gemessene (normierte) Ortskoordinate $y = x/\sqrt{t}$ denjenigen y -Wert ermittelt, für den nach Gl. (2b) z_l und z_{q+l} übereinstimmen (in obigem Beispiel bei $\varphi = 0,557$), woraus dann wegen $z = x/2\sqrt{D(\bar{C})t}$ $D(\bar{C})$ gewonnen werden kann.

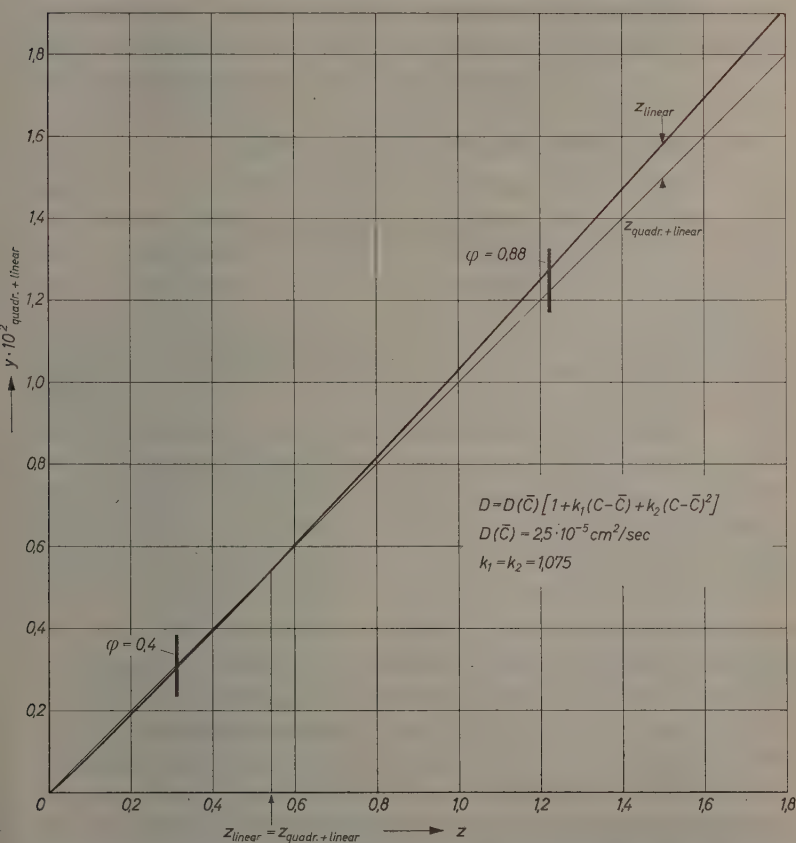


Abb. 4. Auftragung der gemessenen y -Werte bei gleichzeitiger quadratischer und linearer Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gegen die berechnete reduzierte Ortskoordinate z_{linear} bzw. $z_{quadr. + linear}$ ($y = x/\sqrt{t}$, $z = x/2\sqrt{D(\bar{C})t}$).

Die Bestimmung von k_2

Im vorigen Abschnitt wurde die Nullstelle von $T(z^*)$ bei $z^* = 0,562$ herangezogen, um auf Grund der Übereinstimmung von z_{q+l} mit z_l an dieser Stelle $D(\bar{C})$ zu bestimmen.

Vergleichen wir aber die z -Werte für rein lineare und für gleichzeitige lineare und quadratische Konzentrationsabhängigkeit an beliebigen Stellen, so läßt sich aus der Differenz beider Größen bei Kenntnis von $T(z^*)$ k_2 ermitteln (vgl. Abb. 4).

Für gleichzeitige lineare und quadratische Konzentrationsabhängigkeit gilt nach CREETH:

$$z_{q+l} = z^* - \left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 R(z^*) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 \left\{ \frac{k_1^2}{2} \cdot S(z^*) - k_2 T(z^*) \right\}. \quad (2)$$

Für lineare Konzentrationsabhängigkeit bleibt:

$$z_l = z^* - \left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 R(z^*) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 \frac{k_1^2}{2} S(z^*). \quad (2a)$$

Aus der Differenz beider Gleichungen ergibt sich:

$$z_{q+l} - z_l = - \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 k_2 T(z^*) - [T(z) = \Psi_3/\Phi'(z)]. \quad (7)$$

Wenn kubische und höhere Glieder vernachlässigbar sind, erhalten wir also durch Auftragung von $z_{q+l} - z_l$ gegen $T(z^*)$ eine durch den Koordinatenursprung gehende Gerade mit der Neigung $-k_2(\Delta C/2)^2$, ähnlich wie aus der Auftragung von $z_l - z^*$ gegen $R(z^*)$ nach CREETH $-k_1\Delta C/2$ erhalten wird (Abb. 2). Für die Umrechnung der gemessenen y_{q+l} -Werte in z_{q+l} wird der nach Methode 4 (Schluß des vorigen Abschnitts) berechnete $D(\bar{C})$ -Wert herangezogen, während sich z_l entweder wie bereits erwähnt, aus Gl. (2a) oder auch durch inverse Interpolation aus

$$\varphi(z)_l = \Psi_0(z) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right) k_1 \Psi_1(z) + \left(\frac{\Delta C}{2}\right)^2 k_1^2 \Psi_2(z) \quad (1a)$$

ergibt, wobei in Gl. (2a) bzw. (1a) der nach Gl. (I, 8) aus der MATANO-Konzentration gewonnene Wert für k_1 einzusetzen ist.

Zur Kontrolle der vorgeschlagenen Methode wurden die Tabellenwerte von STOKES für lineare bzw. von C. WAGNER für exponentielle Konzentrationsabhängigkeit verwendet. Der unter Beachtung von Gl. (I, 12) ermittelte Unterschied der reduzierten Ortskoordinaten z für $\beta\Delta C = 1,075$ (exponentielle Konzentrationsabhängigkeit) gegenüber den z -Werten für $k_1\Delta C = 1,075$ (rein lineare Konzentrationsabhängigkeit) lieferte auf Grund der Gl. (7) $k_2 = 0,59$ in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert für $k_2 = k_1^2/2 = 0,5778$,

was gleichzeitig die Konsistenz der Tabellenwerte von STOKES, WAGNER und GOSTING und FUJITA beweist.

Während die Abweichungen zwischen linearer Konzentrationsabhängigkeit und idealem Verlauf schon bei kleinen z -Werten merklich in Erscheinung treten, ist dies entsprechend dem Verlauf von Ψ_3 in Abhängigkeit von z bei der Abweichung der quadratischen von der linearen Konzentrationsabhängigkeit erst bei relativ großen z -Werten stärker der Fall. Der absolute Höchstwert von Ψ_3 liegt bei etwa $z = 1,17$, was $\varphi = 0,90$ entspricht. Man gelangt dann aber schon in einen Konzentrationsbereich, wo nach der Fehlertheorie die Konzentrationsbestimmung zunehmend ungenau wird¹².

Unter der Voraussetzung, daß kubische Glieder $\left(\frac{\Delta C}{2}\right)^3$ vernachlässigbar sind, muß die Auftragung der gemessenen zeitunabhängigen Ortskoordinaten $y = x/\sqrt{t}$ gegen die für die gleiche Konzentration berechneten z -Werte unter Berücksichtigung von k_2 und der Fehlerbreite von k_1 und k_2 nunmehr innerhalb der Meßstreuung eine Gerade ergeben. Der Wert für $D(\bar{C})$ aus der Neigung dieser Geraden muß mit dem an der Stelle $z^* = 0,562$ ermittelten $D(\bar{C})$ übereinstimmen.

Zwecks genauer Interpolation wird man in der Nähe der für die Bestimmung von k_1 entscheidenden Stelle $z = 0$ und in dem für die Bestimmung von $D(\bar{C})$ in Frage kommenden Bereich zwischen etwa $z = 0,5$ und $z = 0,7$ die Meßpunkte möglichst dicht legen.

Der Anwendungsbereich der vorgeschlagenen Methode hängt von der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung und vom D - C -Zusammenhang ab. Die untere Meßgrenze für k_2 , ausgedrückt in Einheiten von $k_1 \Delta C$, geht aus I, Tab. 2 hervor. Die obere Meßgrenze ergibt sich mit einem Extremwert der kubischen Glieder bei etwa $z = 0,4$ zu $\delta k_1 = 10,3 \sqrt[3]{\delta C / \Delta C}$ und ist nahezu unabhängig davon, ob für die Abschätzung exponentielle Konzentrationsabhängigkeit oder eine Konzentrationsabhängigkeit entsprechend der Ableitung der geometrischen Reihe angenommen wird.

Für eine Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung $\delta C / \Delta C$ von $0,1\%$ ($0,01\%$) ist die Methode also mindestens bei $k_1 \Delta C$ -Werten zwischen $0,4 \dots 1,0$ ($0,13 \dots 0,48$) brauchbar. Unterhalb der angegebenen Grenzwerte von $k_1 \Delta C$ läßt sich kein Unterschied gegenüber rein linearer Konzentrationsabhängigkeit feststellen, oberhalb dieser Werte können kubische Glieder $(\Delta C/2)^3$ bzw. kann ein kubischer Konzentrationskoeffizient k_3 eine Rolle spielen.

Normal Vibrations of Plane Symmetrical XY_4Z_4 Molecule

By

S. S. MITRA and S. K. JOSHI

Physics Department, University of Allahabad, India

With 1 figure

(Received May 13, 1960)

Abstract

The classical vibration problem for the plane symmetrical XY_4Z_4 molecule (point group D_{4h}) has been solved. The F and G matrix elements for the various symmetry species of the system corresponding to the most general harmonic force field have been worked out using WILSON's method.

1. Introduction

A normal coordinate treatment of the plane symmetrical XY_4 molecule has been given by PISTORIUS¹. Certain ions of gold, silver, platinum etc. have this structure. One of the authors (MITRA²) has solved the vibration problem of XY_2Z_2 molecule. In the present communication it is intended to discuss the normal modes of vibration of the XY_4Z_4 molecule in the point group D_{4h} , using the most general simple harmonic potential energy function by the $F-G$ matrix method of WILSON³. The metallo-cyanide ions, $[M(CN)_4]^{--}$ are examples of this structure (PAULING⁴). Unfortunately no vibration spectral studies of such complex ions have yet been made though may be done quite easily in solutions. However, a theoretical study of the classical vibration problem of such a molecule is of interest for assigning the vibration frequencies and also for elucidating the structure when such data are available.

¹ C. W. F. T. PISTORIUS, Mol. Phys. **1** (1958) 295.

² S. S. MITRA, Z. physik. Chem. Neue Folge, in press 1960.

³ E. B. WILSON, J. chem. Physics **7** (1939) 1047; *ibid*, **9** (1941) 76.

⁴ L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca 1939, p. 253.

2. Symmetry Coordinates

The plane symmetrical XY_4Z_4 molecule has 21 normal modes of vibration distributed as follows among the various irreducible representations of the D_{4h} point group:

$$\Gamma = 2 A_{1g} + 1 A_{2g} + 2 A_{2u} + 2 B_{1g} + 2 B_{2g} + 2 B_{2u} + 1 E_g + 4 E_u.$$

The modes belonging to A_{2u} , B_{2u} and E_g are out of plane. As the E_g and E_u vibrations are doubly degenerate, the total number of fundamental

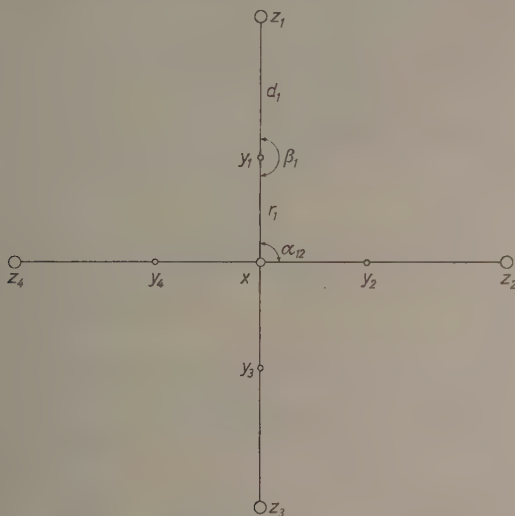


Fig. 1. Internal coordinates of plane symmetrical XY_4Z_4 molecule.

modes of vibrations is really reduced to 16. The centre of symmetry is a symmetry element of the D_{4h} point group and hence the mutual exclusion principle holds. Thus all the centrosymmetric modes (A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} and E_g) are Raman active, and the antisymmetric modes (A_{2u} , B_{2u} and E_u) are infrared active.

The obvious in-plane internal coordinates are the change in bond lengths and interbond angles: Δr_1 , Δr_2 , Δr_3 , Δr_4 , Δd_1 , Δd_2 , Δd_3 , Δd_4 , $r\Delta\alpha_{12}$, $r\Delta\alpha_{23}$, $r\Delta\alpha_{34}$, $r\Delta\alpha_{41}$, $r\Delta\beta_1$, $r\Delta\beta_2$, $r\Delta\beta_3$ and $r\Delta\beta_4$. The nomenclature is shown in fig.1. Internal coordinates chosen for the out of plane vibrations are $r\Delta\gamma_{13}$, $r\Delta\gamma_{24}$, $r\Delta\tau_1$, $r\Delta\tau_2$, $r\Delta\tau_3$ and $r\Delta\tau_4$, where γ_{13} is the angle made by the bonds Y_1X and Y_3X in a plane perpendicular to that of the molecule and τ_i is the angle between the Z_iY_i and Y_iX also

in a plane perpendicular to that of the molecule. There are 22 internal coordinates for 21 normal modes of vibration. The redundant coordinate is given by

$$R = \frac{1}{2} (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{23} + r\Delta\alpha_{34} + r\Delta\alpha_{41}) \equiv 0.$$

For the various symmetry species of the point group D_{4h} the following symmetry coordinates have been constructed:

A_{1g} vibrations,

$$R_1 = \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4),$$

$$R_2 = \frac{1}{2} (\Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_3 + \Delta d_4).$$

A_{2g} vibration,

$$R_3 = \frac{1}{2} (r\Delta\beta_1 + r\Delta\beta_2 + r\Delta\beta_3 + r\Delta\beta_4).$$

A_{2u} vibrations,

$$R_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r\Delta\gamma_{13} + r\Delta\gamma_{24}),$$

$$R_5 = \frac{1}{2} (r\Delta\tau_1 + r\Delta\tau_2 + r\Delta\tau_3 + r\Delta\tau_4).$$

B_{1g} vibrations,

$$R_6 = \frac{1}{2} (\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4)$$

$$R_7 = \frac{1}{2} (\Delta d_1 - \Delta d_2 + \Delta d_3 - \Delta d_4).$$

B_{2g} vibrations,

$$R_8 = \frac{1}{2} (r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{23} + r\Delta\alpha_{34} - r\Delta\alpha_{41}),$$

$$R_9 = \frac{1}{2} (r\Delta\beta_1 - r\Delta\beta_2 + r\Delta\beta_3 - r\Delta\beta_4).$$

B_{2u} vibrations,

$$R_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r\Delta\gamma_{13} - r\Delta\gamma_{24}),$$

$$R_{11} = \frac{1}{2} (r\Delta\tau_1 - r\Delta\tau_2 + r\Delta\tau_3 - r\Delta\tau_4).$$

E_g vibrations,

$$R_{12a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r\Delta\tau_1 - r\Delta\tau_3),$$

$$R_{12b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r\Delta\tau_2 - r\Delta\tau_4).$$

E_u vibrations,

$$R_{13a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_3),$$

$$R_{13b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 - \Delta r_4),$$

$$R_{14a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta d_1 - \Delta d_3),$$

$$R_{14b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta d_2 - \Delta d_4),$$

$$R_{15a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{34}),$$

$$R_{15b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{41}),$$

$$R_{16a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r\Delta\beta_1 - r\Delta\beta_3),$$

$$R_{16b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r\Delta\beta_2 - r\Delta\beta_4).$$

It can be shown that these symmetry coordinates form an orthonormal set and that they transform according to the character table (HERZBERG⁵) of the D_{4h} point group.

3. Potential Energy Matrix

The most general harmonic potential energy function in terms of the internal coordinates has been used:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,k} f_{ik} r_i r_k$$

⁵ G. HERZBERG, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", p. 117, D. Van Nostrand Company, New York 1945.

Table 1. Force constants for in-plane vibrations

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	Δd_1	Δd_2	Δd_3	Δd_4	$r\Delta\alpha_{12}$	$r\Delta\alpha_{23}$	$r\Delta\alpha_{34}$	$r\Delta\alpha_{41}$	$r\Delta\beta_1$	$r\Delta\beta_2$	$r\Delta\beta_3$	$r\Delta\beta_4$
Δr_1	f_r	f'_r	f''_r	f'_r	f_{rd}	f'_{rd}	f''_{rd}	f'_{rd}	f_{ra}	f'_{ra}	f''_{ra}	f'_{ra}	$f_{r\beta}$	$f''_{r\beta}$	$f'_{r\beta}$	$f_{r\beta}$
Δr_2		f_r	f'_r	f''_r	f'_{rd}	f_{rd}	f''_{rd}	f'_{rd}	f_{ra}	f'_{ra}	f''_{ra}	f'_{ra}	$f_{r\beta}$	$f''_{r\beta}$	$f'_{r\beta}$	$f_{r\beta}$
Δr_3			f_r	f'_r	f'_{rd}	f''_{rd}	f_{rd}	f'_{rd}	f_{ra}	f'_{ra}	f''_{ra}	f'_{ra}	$f_{r\beta}$	$f''_{r\beta}$	$f'_{r\beta}$	$f_{r\beta}$
Δr_4				f_r	f'_{rd}	f''_{rd}	f_{rd}	f'_{rd}	f_{ra}	f'_{ra}	f''_{ra}	f'_{ra}	$f_{r\beta}$	$f''_{r\beta}$	$f'_{r\beta}$	$f_{r\beta}$
Δd_1					f_d	f'_d	f''_d	f'_d	f_{da}	f'_{da}	f''_{da}	f'_{da}	$f_{d\beta}$	$f''_{d\beta}$	$f'_{d\beta}$	$f_{d\beta}$
Δd_2					f_d	f'_d	f''_d	f'_d	f_{da}	f'_{da}	f''_{da}	f'_{da}	$f_{d\beta}$	$f''_{d\beta}$	$f'_{d\beta}$	$f_{d\beta}$
Δd_3					f_d	f'_d	f''_d	f'_d	f_{da}	f'_{da}	f''_{da}	f'_{da}	$f_{d\beta}$	$f''_{d\beta}$	$f'_{d\beta}$	$f_{d\beta}$
Δd_4					f_d	f'_d	f''_d	f'_d	f_{da}	f'_{da}	f''_{da}	f'_{da}	$f_{d\beta}$	$f''_{d\beta}$	$f'_{d\beta}$	$f_{d\beta}$
$r\Delta\alpha_{12}$								f_α	f'_α	f''_α	f'_α	f_α	$f_{\alpha\beta}$	$f''_{\alpha\beta}$	$f'_{\alpha\beta}$	$f_{\alpha\beta}$
$r\Delta\alpha_{23}$								f_α	f'_α	f''_α	f'_α	f_α	$f_{\alpha\beta}$	$f''_{\alpha\beta}$	$f'_{\alpha\beta}$	$f_{\alpha\beta}$
$r\Delta\alpha_{34}$								f_α	f'_α	f''_α	f'_α	f_α	$f_{\alpha\beta}$	$f''_{\alpha\beta}$	$f'_{\alpha\beta}$	$f_{\alpha\beta}$
$r\Delta\alpha_{41}$								f_α	f'_α	f''_α	f'_α	f_α	$f_{\alpha\beta}$	$f''_{\alpha\beta}$	$f'_{\alpha\beta}$	$f_{\alpha\beta}$
$r\Delta\beta_1$												f_β	f'_β	f''_β	f'_β	f_β
$r\Delta\beta_2$												f_β	f'_β	f''_β	f'_β	f_β
$r\Delta\beta_3$												f_β	f'_β	f''_β	f'_β	f_β
$r\Delta\beta_4$												f_β	f'_β	f''_β	f'_β	f_β

where $f_{ik} = f_{ki}$, and i and k extend over all the internal coordinates. The force constants for in-plane and out of plane vibrations are presented in tables 1 and 2, respectively. The diagonal terms represent the valence force constants. All possible interaction terms have been included for the sake of completeness. Some of the second order and third order force constants can safely be neglected for the calculation of vibration frequencies.

Table 2. Force constants for out of plane vibrations

	$r\Delta\gamma_{13}$	$r\Delta\gamma_{24}$	$r\Delta\tau_1$	$r\Delta\tau_2$	$r\Delta\tau_3$	$r\Delta\tau_4$
$r\Delta\gamma_{13}$	f_γ	f'_γ	$f_{\gamma\tau}$	$f'_{\gamma\tau}$	$f_{\gamma\tau}$	$f'_{\gamma\tau}$
$r\Delta\gamma_{24}$		f_γ	$f'_{\gamma\tau}$	$f_{\gamma\tau}$	$f'_{\gamma\tau}$	$f_{\gamma\tau}$
$r\Delta\tau_1$			f_τ	f'_τ	f''_τ	f'_τ
$r\Delta\tau_2$				f_τ	f'_τ	f''_τ
$r\Delta\tau_3$					f_τ	f'_τ
$r\Delta\tau_4$						f_τ

The following transformed F -matrix elements are obtained by the maximum factorization of the f -matrix in terms of the symmetry species.

A_{1g} vibrations,

$$F_{11} = 2(f_r + 2f'_r + f''_r), \quad F_{12} = F_{21} = 2(f_{rd} + 2f'_{rd} + f''_{rd}),$$

$$F_{22} = 2(f_d + 2f'_d + f''_d).$$

A_{2g} vibration,

$$F_{33} = 2(f_\beta + 2f'_\beta + f''_\beta).$$

A_{2u} vibrations,

$$F_{44} = f_\gamma + f'_\gamma, \quad F_{45} = F_{54} = \sqrt{2}(f_{\gamma\tau} + f'_{\gamma\tau}), \quad F_{55} = f_\tau + 2f'_\tau + f''_\tau.$$

B_{1g} vibrations,

$$F_{66} = 2(f_r - 2f'_r + f''_r), \quad F_{67} = F_{76} = 2(f_{rd} - 2f'_{rd} + f''_{rd}),$$

$$F_{77} = 2(f_d - 2f'_d + f''_d).$$

B_{2g} vibrations,

$$F_{88} = 2(f_\alpha - 2f'_\alpha + f''_\alpha), \quad F_{89} = F_{98} = 2(f_{\alpha\beta} - f'_{\alpha\beta} - f''_{\alpha\beta} + f'''_{\alpha\beta}), \\ F_{99} = 2(f_\beta - 2f'_\beta + f''_\beta).$$

B_{2u} vibrations,

$$F_{1010} = f_\gamma - f'_\gamma, \quad F_{1011} = F_{1110} = \sqrt{2} (f_{\gamma\tau} - f'_{\gamma\tau}), \\ F_{1111} = f_\tau - 2f'_\tau + f''_\tau.$$

E_g vibration,

$$F_{1212} = f_\tau - f'_\tau.$$

E_u vibrations,

$$\begin{aligned} F_{1313} &= f_r - f''_r, & F_{1314} &= F_{1413} = f_{rd} - f''_{rd}, \\ F_{1315} &= F_{1513} = f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}, & F_{1316} &= F_{1613} = f_{r\beta} - f''_{r\beta}, \\ F_{1414} &= f_d - f''_d, & F_{1415} &= F_{1514} = f_{d\alpha} - f'_{d\alpha}, \\ F_{1416} &= F_{1614} = f_{d\beta} - f'''_{d\beta}, & F_{1515} &= f_\alpha - f''_\alpha, \\ F_{1516} &= F_{1615} = f_{\alpha\beta} - f'''_{\alpha\beta}, & F_{1616} &= f_\beta - f'''_\beta. \end{aligned}$$

4. G-Matrix Elements

The inverse kinetic energy matrix elements are presented below.

A_{1g} vibrations,

$$G_{11} = \mu_y, \quad G_{12} = G_{21} = -\mu_y, \quad G_{22} = \mu_y + \mu_z.$$

A_{2g} vibration,

$$G_{33} = 2\mu_x + \mu_y \left(1 + \frac{r}{d}\right)^2 + \mu_z \frac{r^2}{d^2}.$$

A_{2u} vibrations,

$$G_{44} = 4\mu_x + 2\mu_y, \quad G_{45} = G_{54} = \sqrt{2} \left[2\mu_x - \mu_y \left(1 + \frac{r}{d}\right) \right],$$

$$G_{55} = 2\mu_x + \mu_y \left(1 + \frac{r}{d}\right)^2 + \mu_z \frac{r^2}{d^2}.$$

B_{1g} vibrations,

$$G_{66} = \mu_y, \quad G_{67} = G_{76} = -\mu_y, \quad G_{77} = \mu_y + \mu_z.$$

B_{2g} vibrations,

$$G_{88} = 4\mu_y, \quad G_{89} = G_{98} = -2\mu_y \left(1 + \frac{r}{d}\right),$$

$$G_{99} = 2\mu_x + \mu_y \left(1 + \frac{r}{d}\right)^2 + \mu_z \frac{r^2}{d^2}.$$

B_{2u} vibrations,

$$G_{10\ 10} = 4\mu_x + 2\mu_y, \quad G_{10\ 11} = G_{11\ 10} = \sqrt{2} \left[2\mu_x - \mu_y \left(1 + \frac{r}{d}\right) \right],$$

$$G_{11\ 11} = 2\mu_x + \mu_y \left(1 + \frac{r}{d}\right)^2 + \mu_z \frac{r^2}{d^2}.$$

E_g vibration,

$$G_{12\ 12} = \mu_y \left(1 + \frac{r}{d}\right)^2 + \mu_z \frac{r^2}{d^2}.$$

E_u vibrations,

$$G_{13\ 13} = 2\mu_x + \mu_y, \quad G_{13\ 14} = G_{14\ 13} = -\mu_y, \quad G_{13\ 15} = G_{15\ 13} = -2\mu_x,$$

$$G_{14\ 14} = \mu_y + \mu_z, \quad G_{15\ 15} = 2(2\mu_x + \mu_y),$$

$$G_{16\ 16} = 2\mu_x + \mu_y \left(1 + \frac{r}{d}\right)^2 + \mu_z \frac{r^2}{d^2}.$$

Here μ_x , μ_y and μ_z are the reciprocals of the masses of the atoms X , Y and Z , respectively.

5. Discussion

The number of force constants occurring in the F matrix corresponding to the most general harmonic force field is 38, whereas the number of normal vibrations is only 16. Hence, all the force constants can not be evaluated in terms of the normal vibration frequencies of the plane symmetrical XY_4Z_4 molecule unless recourse is taken to at least two additional isotopic species.

In case of the *SVFF* potential energy there are only six force constants and they can be evaluated in terms of the normal frequencies. If all the interaction force constants of second or third orders are neglected we are left with 17 force constants and taking an assumed value for a valence force constant all the rest can be evaluated from the fundamental vibration frequencies of only one isotopic species.

Acknowledgments

The authors are indebted to Prof. K. BANERJEE for his interest in the investigation. Thanks are also due to the University Grants Commission, Government of India for the award of a senior research fellowship to one of them (S. S. M.).

Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern

I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten

Von

H. GERISCHER

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. Mai 1960)

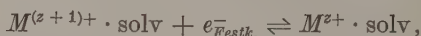
Der Elektronenübergang zwischen einem Redoxelektrolyten und einem Festkörper wird nach Vorstellungen von R. W. GURNEY als Elektronendurchgang durch die Potentialschwelle an der Phasengrenze via Tunneleffekt behandelt. Es wird gezeigt, welche physikalische Bedeutung die „Elektronenenergieniveaus“ im Redoxelektrolyten besitzen und welchen Einfluß die Energieverteilung der Elektronen auf den Elektronenübergang hat. Die Übergangsfrequenz von Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie im Festkörper wird in einem Anhang an Hand eines einfachen Modells quantenmechanisch diskutiert.

Ein elektronischer Leiter und eine Elektrolytlösung, die ein Redoxsystem enthält (als Redoxelektrolyt im folgenden bezeichnet), können wechselseitig Elektronen austauschen. Das thermodynamische Gleichgewicht für den Elektronenaustausch stellt sich dadurch ein, daß jede Bevorzugung des Elektronenübergangs in einer Richtung solange zu einer elektrischen Aufladung der beiden Phasen gegeneinander führt, bis der Elektronenübergang in beiden Richtungen gleichschnell erfolgt. Die elektrische Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen hat dann ihren Gleichgewichtswert angenommen.

An der Phasengrenze besteht eine Energieschwelle für den Übergang von Elektronen, wenn diese aus dem Kraftfeld des Festkörpers in das Kraftfeld der Ionen des Redoxsystems übergehen oder umgekehrt. Diese Energieschwelle kann nach den Vorstellungen, die GURNEY 1931

entwickelt hat¹, von den Elektronen durchtunnelt werden, da ihre Ausdehnung bei einem Ion, das sich direkt an der Phasengrenze befindet, nur wenige Å beträgt. Nimmt man mit GURNEY an, daß dies strahlungslos geschieht und während des Durchgangs durch die Phasengrenze keine anderweitige Energieabgabe erfolgt, so sind nur Elektronenübergänge zwischen Quantenzuständen gleicher Energie möglich. Die Zahl der Elektronenübergänge in der Zeiteinheit wird daher neben der Durchgangswahrscheinlichkeit vor allem durch die Anzahl der sich energetisch entsprechenden, besetzten und unbesetzten Quantenzustände zu beiden Seiten der Phasengrenze bestimmt, die für einen Elektronenaustausch in Betracht kommen.

Das Beispiel, an dem GURNEY diese Vorstellung entwickelt hatte, die Reaktion: $H^+ \cdot aq + e^- \rightleftharpoons H$, war allerdings wenig geeignet zur Anwendung dieses Bildes, weil gleichzeitig mit dem Elektronenübergang eine Adsorption des Endproduktes (H) an der Oberfläche des Festkörpers erfolgt. Daher spielt die chemische Wechselwirkung mit der Oberfläche eine entscheidende Rolle für den Reaktionsablauf², so daß die Wirkung der elektronischen Struktur des Festkörpers nur sehr indirekt zur Geltung kommt und nicht von anderen Einflüssen abgetrennt werden kann. Bei einer einfacheren Redoxreaktion des Types:



bei der beide Komponenten in dem Elektrolyten gelöst bleiben und die chemische Wechselwirkung mit der Oberfläche weit geringer ist, sind die Voraussetzungen für den Nachweis eines Einflusses des elektronischen Aufbaus des Festkörpers wesentlich günstiger. Dennoch ist bei Metallen der Einfluß der Zustandsdichte der Elektronenterme sehr schwer nachzuweisen*, weil andere Einflüsse diesen Faktor überdecken und die Vergleichbarkeit verschiedener Metalle hinsichtlich

* Einen ersten Versuch dazu haben an Legierungsreihen BURGERS und BRABERS³ unternommen.

¹ R. W. GURNEY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **134** (1931) 137; "Ions in Solution", Univers. Press, Cambridge 1936.

² Vgl. z. B.: K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem., Abt. A **113** (1924) 199; P. RÜETSCHI and P. DELAHAY, Z. Chem. Physics **23** (1955) 195; R. PARSONS, Trans. Faraday Soc. **54** (1958) 1053; H. GERISCHER, Z. physik. Chem. Neue Folge **8** (1956) 137; Bull. Soc. chim. Belgique **67** (1958) 506.

³ W. G. BURGERS und M. J. BRABERS, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. B **56** (1953) 1; M. J. BRABERS, Proefschrift T. H. Delft 1954.

ihrer Oberflächeneigenschaften zu fragwürdig ist. Zwischen Metallen und Halbleitern bestehen jedoch so extreme Unterschiede in der Dichte und Verteilung der Elektronenzustände, daß der Einfluß dieses elektronischen Faktors sehr deutlich wird.

In der hier durchgeführten Betrachtung soll zunächst der Einfluß der Elektronenverteilung im Festkörper auf den Ablauf von Redoxreaktionen ganz allgemein diskutiert werden.

In den beiden folgenden Mitteilungen sollen diese Überlegungen dann auf Metalle und auf Halbleiter angewendet werden, wobei sich zeigen wird, wie sich die charakteristischen und sehr extremen Unterschiede in der Elektronenverteilung zwischen diesen beiden Stoffgruppen auf den Elektronenübergang auswirken.

A. Lage und Verteilung der Energie-Niveaus für Elektronen in den einzelnen Phasen

Eine Diskussion der Elektronenübergänge zwischen 2 Phasen setzt voraus, daß man die Verteilung der Energieniveaus in den beiden Nachbarphasen kennt. Im Festkörper ist diese Frage vielfach diskutiert worden, so daß wir dort an geläufige Vorstellungen anknüpfen können. Für den Elektrolyten dagegen ist diese Betrachtungsweise noch ungewohnt und bedarf daher einer etwas ausführlicheren Erläuterung.

1. Festkörper

Die Elektronenverteilung in einem *Metall* läßt sich mit dem Bändermodell beschreiben⁴. Die Zustandsdichte $D(E)$ in den Bändern ergibt sich aus den BRILLOUIN-Zonen im Impulsraum. Die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Zustand wird durch die FERMI-Verteilungsfunktion beschrieben:

$$f(E-E_F) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} \quad (1a)$$

$$1 - f(E-E_F) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F-E}{kT}\right)} = f(E_F-E). \quad (1b)$$

⁴ Vgl. z. B.: A. SOMMERFELD und H. BETHE, „Elektronentheorie der Metalle“, Handbuch der Physik 24/2 (1933) p. 333; N. F. MOTT and E. H. JONES, „The theory of properties of Metals and Alloys“, Univ. Press, Oxford 1936; F. SEITZ, „Modern theory of solids“, McGraw-Hill Book Co., New York 1940; C. KITTEL, „Introduction to Solid State Physics“, J. Wiley & Sons, New York 1953; U. DEHLINGER, „Theoretische Metallkunde“, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

Alle Energien seien hier wie in den folgenden Gleichungen in Elektronenvolt berechnet.

E_F ist das FERMI-Niveau der Elektronen im Festkörper. Dieses ist ein Maß für das elektrochemische Potential μ_{el} der Elektronen, wobei als Bezugspunkt für die potentielle Energie der Elektronen in der Festkörperphysik normalerweise das unterste Energieniveau des Leitbandes, bzw. beim Halbleiter die obere Kante des Valenzbandes gewählt wird. Da wir hier jedoch die Energieniveaus in 2 Phasen miteinander in Beziehung setzen wollen, ist es notwendig, einen von der Einzelphase unabhängigen Bezugspunkt zu wählen, wofür sich das Elektron im Vakuum und unendlichem Abstand von den einzelnen Phasen am besten eignet. Wir setzen daher die freie Energie des Elektrons im Unendlichen willkürlich = 0. Das FERMI-Niveau ist dann ein Maß für das elektrochemische Potential des Elektrons im Festkörper gegenüber dem Elektron im Unendlichen.

Da sich das elektrochemische Potential der Elektronen im Festkörper gegenüber dem Vakuum mit jeder Aufladung oder Ausbildung von Dipolschichten an der Oberfläche ändert, muß man das rein chemische Potential der Elektronen μ_{el} besonders definieren als den Anteil der Änderung der freien Energie pro Mol Elektronen beim Einbringen in den Festkörper, der nicht von dem Aufladungszustand oder den Dipolmomenten in der Oberfläche abhängt. Das ist das FERMI-Niveau ${}_0E_F$ bei Abwesenheit jeder Überschußladung und eines elektrischen Momentes in der Oberfläche. In molaren Einheiten ergibt sich somit:

$$\mu_{el} = N_L \cdot {}_0E_F. \quad (2)$$

Die Lage und Dichte der Elektronenzustände direkt an der Oberfläche, die für unser Problem entscheidend sind, ist allerdings noch wenig geklärt. Aus theoretischen Erwägungen ist zu erwarten, daß dort wegen der Störung der Kristallsymmetrie durch die Oberfläche andere Energieterme auftreten als im Inneren (TAMMSche Zustände⁵), jedoch ist die experimentelle Unterscheidbarkeit solcher Zustände am Festkörper im Vakuum bisher umstritten^{6,7}. Dagegen sind besondere

⁵ J. TAMM, Physik. Z. Sowjetunion **1** (1932) 733; F. H. FOWLER, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **141** (1933) 56; W. SHOCKLEY, Physic. Rev. **56** (1939) 317.

⁶ Vgl. J. T. LAW in "Semiconductors" p. 687, herausgegeben von N. B. HANNEY, Reinhold Publ. Co., New York 1959.

⁷ P. HANDLER in „Semiconductor Surface Physics“, herausgegeben von R. H. KINGSTON p. 23, Univ. of Pennsylvania Press, Philadelphia 1957.

Oberflächenzustände an Halbleitern infolge von Gitterbaufehlern oder im Kontakt mit Gasen gut bekannt^{6,8,9,10}. Letztere entstehen durch die Wechselwirkung mit adsorbierten Molekülen oder Atomen der Umgebung und können an der Grenzfläche mit einer kondensierten Phase in großer Zahl vorhanden sein.

Die Elektronenzustandsverteilung im *Halbleiter* gehorcht den gleichen Zusammenhängen wie im Metall. Der Unterschied ist nur der, daß die Zustandsdichte-Funktion $D(E)$ eine Lücke aufweist, in der sich normalerweise das FERMI-Niveau befindet. Die Lage des FERMI-Niveaus kann bekanntlich durch Dotierung mit Donatoren oder Akzeptoren in erheblichem Maße verändert werden. Entsprechend kann man damit die Zahl der besetzten oder unbesetzten Quantenzustände im Leitband und im Valenzband stark variieren^{9,11}.

Ganz allgemein wollen wir feststellen, daß die Zahl der besetzten und der unbesetzten Elektronenzustände auf einem bestimmten Energieniveau E in einem Festkörper gegeben ist durch die Ausdrücke:

$$N_b(E) = D(E)f(E - E_F) \quad (3a)$$

$$N_u(E) = D(E)f(E_F - E). \quad (3b)$$

2. Elektrolyt

Die Lage der Energieterme von Elektronen im Elektrolyten und ihre Verteilungsfunktion ist ebenfalls von GURNEY¹ in den Grundzügen diskutiert worden. Wir wollen unsere Überlegungen auf diesen Vorstellungen aufbauen. Als Bezugspunkt für die Energie ist der gleiche zu wählen wie bei den Elektronen im Festkörper, damit beide Energieskalen unmittelbar vergleichbar werden.

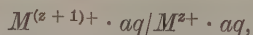
⁸ J. BARDEEN, *Physic. Rev.* **71** (1947) 717.

⁹ Vgl. W. SHOCKLEY, "Electrons and Holes in Semiconductors", Van Nostrand Co., New York 1950.

¹⁰ "Semiconductor Surface Physics", herausgegeben von R. H. KINGSTON, Univ. of Pennsylvania Press, Philadelphia 1957; M. GREEN in "Modern Aspect of Elektrochemistry", herausgegeben von J. O'M. BOCKRIS, p. 343ff., Butterworths Scient. Press, London 1959.

¹¹ Vgl. E. SPENKE, „Elektronische Halbleiter“, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956; W. C. DUNLAP, "An Introduction to Semiconductors", J. Wiley and Sons, New York 1957; A. E. JOFFÉ, „Physik der Halbleiter“, Akademie Verlag, Berlin 1958; O. MADELUNG, „Halbleiter“ in Handbuch der Physik, Bd. 20, p. 1, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.

Haben wir im Elektrolyten ein Redoxsystem des Typs:



so repräsentieren offenbar die $M^{(z+1)+} \cdot aq$ -Ionen unbesetzte Elektronenterme, die $M^{z+} \cdot aq$ -Ionen besetzte Elektronenterme. Die Lage der unbesetzten Terme in der Energieskala ist durch die Arbeit gegeben, die gewonnen wird, wenn man ein Elektron aus dem Unendlichen in den unbesetzten Elektronenzustand des betreffenden Ions einführt und dieses damit in ein $M^{z+} \cdot aq$ -Ion verwandelt.

Umgekehrt ist die energetische Lage der besetzten Terme bestimmt durch die Arbeit, die aufzuwenden ist, um ein Elektron aus dem $M^{z+} \cdot aq$ -Ion in das Unendliche zu überführen und dieses damit in ein $M^{(z+1)+} \cdot aq$ -Ion zu verwandeln.

Jedes dieser Ionen hat eine Solvathülle, d. h. eine Umgebung, in der die Struktur der Moleküle des Lösungsmittels stark abweicht von der des reinen Lösungsmittels und starke Wechselwirkungskräfte zwischen Ion und Umgebung vorhanden sind. Diese Wechselwirkung besteht zu einem großen Teil in den elektrostatischen Ion-Dipol-Kräften bei den polaren Lösungsmitteln, die für solche Redoxsysteme praktisch allein in Betracht kommen; hinzu kommen noch spezifische, quantenmechanische Kraftwirkungen in der inneren Solvathülle.

Für die Berechnung der Energie-Terme ist es notwendig, das FRANCK-CONDON-Prinzip zu beachten, weil der Elektronenübergang schnell erfolgt gegenüber der Zeitdauer einer thermischen Schwingung der Moleküle in der Solvathülle eines Ions. Dies führt zu dem Resultat, daß sich die Lage der besetzten und der unbesetzten Elektronen-Terme im Mittel erheblich unterscheidet. Die Solvathülle der beiden Ionenarten ist nämlich normalerweise im zeitlichen Mittel recht verschieden. Das höher geladene Ion hat stets die stärkere Solvatation wegen der größeren Ion-Dipol-Wechselwirkung. Die Unterschiede in der mehr valenzartigen Wechselwirkung hängen von der Elektronenstruktur der verschiedenen Ionen ab und sind nicht so generell zu übersehen.

Überführt man nun ein Ion durch Hinzufügen oder Wegnehmen eines Elektrons ohne Änderung der Solvathüllen-Struktur in das entsprechende andere Ion, so entsteht dabei ein Ion mit einer für dieses Ion normalerweise energetisch relativ ungünstigen Solvatstruktur. Die Solvatstruktur steht jedoch durch thermische Bewegung in ständiger Fluktuation. Entsprechend fluktuiert auch die Lage der Energieterme, da sich die Solvatationsenergie der beiden

Ionenarten einmal mehr, einmal weniger stark unterscheidet, je nach der zufälligen Struktur der Solvathüllen im Moment des Elektronenübergangs.

Diese zeitliche Verteilung der Energie-Terme entspricht der Verteilungsfunktion der Elektronen im Festkörper. Es ist allerdings kaum möglich, diese Verteilungsfunktion exakt zu erfassen, da die Solvathülle eines Ions eine sehr komplexe Größe ist und in der Flüssigkeit das Fehlen einer über weite Strecken wirksamen Ordnung der

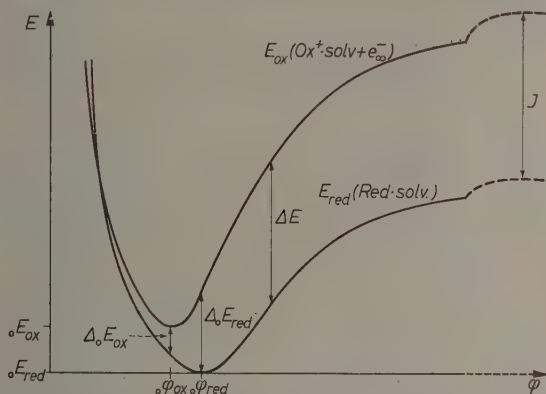


Abb. 1. Verlauf der potentiellen Energie bei Solvation der beiden Komponenten eines Redoxsystems. φ — mittlerer Abstand der Moleküle der Solvathülle (Reaktionskoordinate), I = Ionisierungsarbeit der reduzierten Komponente im Vakuum

Teilchen die mathematische Behandlung so außerordentlich erschwert. Wir werden uns deshalb mit einer schematischen und näherungsweise Behandlung begnügen.

Dazu führen wir mit GURNEY¹ eine Reaktionskoordinate φ ein, die etwa einem mittleren Abstand der Solvat-Moleküle in der inneren Hydrathülle entsprechen soll. Der Verlauf der potentiellen Energie der Zustände:

$$E(M^{(z+1)+} \cdot \text{solv}_i + e_{\text{vakuum}}^-) = E_{\text{ox}}(\varphi) \text{ und } E(M^{z+} \cdot \text{solv}_i) = E_{\text{red}}(\varphi)$$

als Funktion des Reaktionsparameters φ ist in Abb. 1 schematisch dargestellt (vgl. RANGLES¹²). Als Nullpunkt der Energieskala ist der

¹² J. E. B. RANGLES, Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 828.

Zustand: $M^{(z+1)+} \cdot \text{solv} + e_{\text{Vakuum}}^-$ bei $\varrho = \infty$ gewählt. Dort ist der Unterschied ΔE zwischen beiden Kurven gleich der Ionisierungsarbeit E_I des Ions M^{z+} im Vakuum.

Beide Energiekurven durchlaufen ein Minimum, das für das höher geladene Ion bei einem kleineren Werte von ϱ liegt. Zu jedem Wert von ϱ gehört ein bestimmtes ΔE . Dieses ΔE entspricht gerade der Energie, die beim Übergang eines Elektrons aus dem Unendlichen zu einem $M^{(z+1)+} \cdot \text{solv}$ -Ion in dem betreffenden Solvatationszustand frei wird und gibt damit die Lage des Elektronen-Terms bei dem betreffenden Wert von ϱ .

$$\Delta E(\varrho) \equiv E_{\text{red}}(\varrho) - E_{\text{ox}}(\varrho). \quad (4)$$

Die Verteilungsfunktion der Elektronenzustände ergibt sich aus der Verteilung der Solvatzustände über ϱ und der Zahl der Ionen der beiden Arten in der Volumeneinheit. Zur Berücksichtigung dessen, daß die Zustände, die durch ein bestimmtes ϱ repräsentiert werden, in verschiedenen Konfigurationen der Solvathülle realisiert werden können, führen wir noch einen Gewichtungsfaktor $[G(\varrho)]$ als Funktion von ϱ ein. Dieser Faktor ist für beide Ionen der gleiche, weil er nur die Solvathüllenstruktur betreffen soll*. Wir erhalten so für die Verteilungsfunktion der Solvatationszustände die Ausdrücke:

$$W_{\text{ox}}(\varrho) = \frac{G(\varrho) \exp \left[-\frac{E_{\text{ox}}(\varrho) - {}_0E_{\text{ox}}}{kT} \right]}{\int_0^\infty G(\varrho) \exp \left[-\frac{E_{\text{ox}}(\varrho) - {}_0E_{\text{ox}}}{kT} \right] d\varrho} \quad (5a)$$

$$W_{\text{red}}(\varrho) = \frac{G(\varrho) \exp \left[-\frac{E_{\text{red}}(\varrho) - {}_0E_{\text{red}}}{kT} \right]}{\int_0^\infty G(\varrho) \exp \left[-\frac{E_{\text{red}}(\varrho) - {}_0E_{\text{red}}}{kT} \right] d\varrho}. \quad (5b)$$

Dabei sind ${}_0E_{\text{ox}}$ und ${}_0E_{\text{red}}$ die Minima der entsprechenden Energiekurven.

Für den Vergleich mit den Elektronenzuständen in Festkörpern brauchen wir die Verteilungsfunktion in Abhängigkeit von der Energie der Elektronen. Wir müssen also in diese Funktion noch den Parameter ΔE anstelle von ϱ einführen. Da ΔE eine eindeutige Funktion

* Mit dieser Festsetzung berücksichtigen wir das FRANCK-CONDON-Prinzip für den Elektronenübergang.

der Solvathüllen-Konfiguration sein soll, also nach unseren Voraussetzungen eine eindeutige und, wie man aus Abb. 1 entnehmen kann, monotone Funktion von ϱ sein muß, ist dieser Zusammenhang auch umkehrbar:

$$\varrho \equiv F(\Delta E). \quad (6)$$

Das gleiche gilt für den Gewichtungsfaktor:

$$G(\varrho) \equiv g(\Delta E). \quad (7)$$

Wir können nun aus Abb. 1 die Größen: $[E_{ox}(\Delta E) - {}_0E_{ox}]$ und $[E_{red}(\Delta E) - {}_0E_{red}]$ als Funktion von ΔE entnehmen.

Das Resultat zeigt die Abb. 2. Wir bezeichnen die Funktion mit:

$$E_{ox} - {}_0E_{ox} \equiv h(\Delta E) \quad (8a)$$

$$E_{red} - {}_0E_{red} \equiv l(\Delta E). \quad (8b)$$

Folgender Zusammenhang besteht zwischen diesen Funktionen:

$$l(\Delta E) - h(\Delta E) = \Delta E - \Delta E_0 \quad (9)$$

mit

$$\Delta E_0 = {}_0E_{red} - {}_0E_{ox}. \quad (10)$$

Die beiden Kurven schneiden sich also beim Werte $\Delta E = \Delta E_0$.

Unter Benutzung von Gl. (7) und des in Abb. 2 wiedergegebenen Zusammenhanges Gl. (8) können wir die Beziehungen Gl. (5) transformieren in:

$$W_{ox}(\Delta E) = \frac{g(\Delta E) \cdot \exp\left(-\frac{h(\Delta E)}{kT}\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(\Delta E) \cdot \exp\left(-\frac{h(\Delta E)}{kT}\right) d\Delta E} \quad (11a)$$

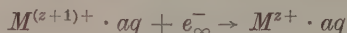
$$W_{red}(\Delta E) = \frac{g(\Delta E) \cdot \exp\left(-\frac{l(\Delta E)}{kT}\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(\Delta E) \cdot \exp\left(-\frac{l(\Delta E)}{kT}\right) d\Delta E}. \quad (11b)$$

Die Zahl der Terme in der Volumeneinheit erhält man durch Multiplikation dieser Verteilungsfaktoren mit der Konzentration der betreffenden Teilchenart:

$$D_{ox}(\Delta E) = c_{ox} \cdot W_{ox} \cdot (\Delta E) \quad (12a)$$

$$D_{red}(\Delta E) = c_{red} \cdot W_{red} \cdot (\Delta E). \quad (12b)$$

Wir wollen noch den Zusammenhang zwischen diesen Verteilungsfunktionen und den thermodynamischen Größen für die Redoxreaktion herstellen. Die Änderung des chemischen Potentials bei Ablauf der Redoxreaktion*:



ist gegeben durch:

$$\Delta\mu_{Redox} = \mu_{M^{z+} \cdot aq} - \mu_{M^{(z+1)+} \cdot aq} - \mu_{el\infty}. \quad (13)$$

Wir erhalten die mittlere freie Energie der Ionen durch Bilden der Zustandssumme und daraus die chemische Potentialdifferenz durch

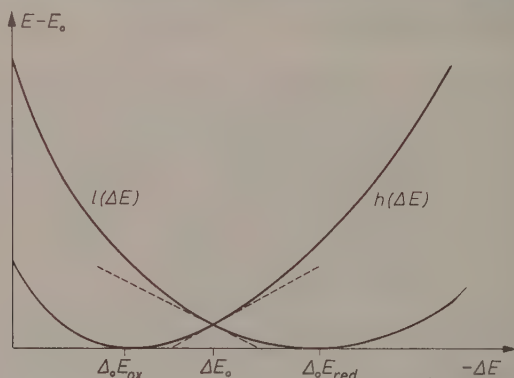


Abb. 2. Die Funktionen: $E_{ox} - {}_0E_{ox} = h(\Delta E)$ und $E_{red} - {}_0E_{red} = l(\Delta E)$ abgeleitet aus Abb. 1

Differenzieren nach der Molzahl. Zur Vereinfachung verzichten wir auf die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten. $\mu_{el\infty}$ wird gleich 0 gesetzt, entsprechend dem Vorgehen beim Metall. Damit erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{Redox} = & N_L({}_0E_{red} - {}_0E_{ox}) + RT \ln \frac{c_{red}}{c_{ox}} \\ & - RT \left[\ln \int_{-\infty}^{+\infty} g(\Delta E) \cdot \exp\left(-\frac{l(\Delta E)}{kT}\right) d\Delta E \right. \\ & \left. - \ln \int_{-\infty}^{+\infty} g(\Delta E) \exp\left(-\frac{h(\Delta E)}{kT}\right) d\Delta E \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

* Auch hier ist, wie vorhin beim Festkörper erläutert wurde, zur Definition eines rein chemischen Potentials zu fordern, daß die Einführung des Elektrons in den Redoxelektrolyten bei Abwesenheit von Überschußladungen und elektrischen Momenten in der Oberfläche erfolgt.

Die Zustandsintegrale werden sich normalerweise nicht allzu sehr unterscheiden, so daß die Energiedifferenz ΔE_0 den entscheidenden Einfluß auf das Redoxpotential ausüben wird.

$\Delta\mu_{Redox}$ ist nun gleichbedeutend mit dem chemischen Potential der Elektronen im Redoxelektrolyten. Bei dem betrachteten Vorgang ist nämlich genau das gleiche geschehen wie bei der Festlegung des chemischen Potentials der Elektronen im Festkörper. Wir haben ein Elektron aus dem Vakuum in die betreffende Phase überführt. Wir können damit ein „FERMI-Niveau“ $E_{F,Redox}$ im Redoxelektrolyten definieren, wenn wir das chemische Potential des Elektrons in Analogie zum Festkörper so bezeichnen wollen.

$$\frac{1}{N_L} \Delta\mu_{Redox} \equiv E_{F,Redox} = {}^0E_{F,Redox} + kT \ln \frac{c_{red}}{c_{ox}}. \quad (15)$$

Dieses FERMI-Niveau im Redoxelektrolyten stellt auch für die Verteilungsfunktion D_{ox} und D_{red} einen ausgezeichneten Punkt dar. Es zeigt sich nämlich, daß für $\Delta E = E_{F,Redox}$ die beiden Verteilungsfunktionen gerade gleich groß werden:

$$D_{ox}(\Delta E = E_{F,Redox}) = D_{red}(\Delta E = E_{F,Redox}). \quad (16)$$

Dieses Resultat ist ein Ausdruck des wesentlich allgemeineren Zusammenhanges, daß auch die Verteilung der Elektronen im Redoxelektrolyten auf die vorhandenen Energieterme der FERMI-Statistik folgt. Dies läßt sich in folgender Weise beweisen.

Wir fragen nach der Verteilung der Elektronen auf die vorhandenen Elektronenterme $D_{Redox}(\Delta E)$. Nach unseren Ansätzen ergibt sich:

$$D_{Redox}(\Delta E) = D_{ox}(\Delta E) + D_{red}(\Delta E). \quad (17)$$

Die Verteilungsfunktion für die Besetzung mit Elektronen laute $F(\Delta E)$. Dann gilt als Definitionsgleichung für $F(\Delta E)$:

$$D_{red}(\Delta E) = D_{Redox}(\Delta E) \cdot F(\Delta E) \quad (18a)$$

und

$$D_{ox}(\Delta E) = D_{Redox}(\Delta E) \cdot (1 - F(\Delta E)). \quad (18b)$$

Daraus folgt mit Hilfe von Gl. (11) und (12):

$$\frac{F(\Delta E)}{1 - F(\Delta E)} = \frac{c_{red} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\Delta E) \exp\left(-\frac{h(\Delta E)}{kT}\right) d\Delta E}{c_{ox} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\Delta E) \exp\left(-\frac{l(\Delta E)}{kT}\right) d\Delta E} \exp \frac{h(\Delta E) - l(\Delta E)}{kT}. \quad (19)$$

Nach Logarithmieren erhält man unter Berücksichtigung von Gl. (9), (14) und (15) das Resultat:

$$\ln \frac{F(\Delta E)}{1 - F(\Delta E)} = \frac{E_{F, Redox} - \Delta E}{kT}. \quad (20)$$

Demnach lautet die Verteilungsfunktion:

$$F(\Delta E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta E - E_{F, Redox}}{kT}\right)} = f(\Delta E - E_{F, Redox}) \quad (21)$$

und ist identisch mit der FERMI-Funktion (1).

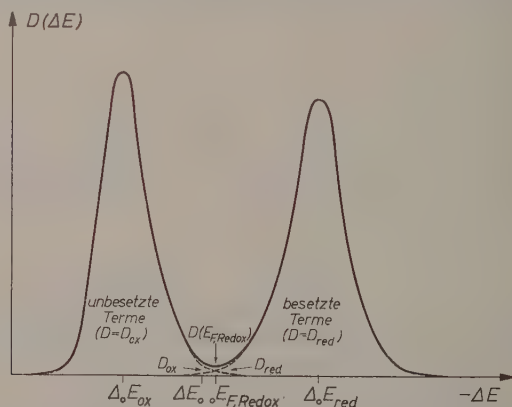


Abb. 3. Verteilungsfunktion der Energietermine für Elektronen im Redoxelektrolyten bei $c_{ox} = c_{red}$ (schematisch)

Dieser einfache Zusammenhang ist eine Folge der Voraussetzung, daß der Gewichtungsfaktor $g(\Delta E)$ für beide Komponenten des Redoxsystems der gleiche ist. Das heißt natürlich nicht, daß die mittlere Konfigurationsentropie für beide Komponenten des Redoxsystems gleich groß ist. In die Zustandsintegrale geht der Faktor $g(\Delta E)$ wegen des sehr unterschiedlichen Bereichs von ΔE , in dem die Exponentialfunktion nicht sehr klein wird, für beide Komponenten recht verschieden ein. Aber dies hat nur zur Folge, daß $^{\circ}E_{F, Redox}$ nicht identisch ist mit ΔE_0 ; jedoch wird die Verteilung der Elektronen durch diesen Unterschied nicht berührt.

Wir können nun die Verteilungsfunktion der Elektronenterme entsprechend Gl. (12a und b) schematisch aufzeichnen. Das ergibt die Abb. 3. Dabei ist angenommen, daß $c_{ox} = c_{red}$ sein soll. Die Funktion $D_{ox}(\Delta E)$ entspricht sinngemäß der Dichte der besetzten Terme.

B. Elektronenübergang zwischen Festkörper und Redoxsystem

1. Kinetik des Elektronenübergangs

Gemäß dem in der Einleitung gegebenen Konzept nehmen wir an, daß nur Elektronenübergänge auf gleichen Energieniveaus möglich sind. Ihre Wahrscheinlichkeit auf dem Energieniveau E ist daher proportional dem Produkt: $N_b(E) \cdot D_{ox}(E)$ in der einen Richtung (Reduktion) bzw. $N_u(E) \cdot D_{red}(E)$ in der anderen Richtung (Oxydation), soweit man eine Änderung der Verteilungsfunktion an der Phasengrenze durch Wechselwirkungskräfte vernachlässigen kann, und wenn wir von besonderen Oberflächenzuständen absehen.

Außerdem tritt noch eine mittlere Übergangsfrequenz $\nu(E)$ für das einzelne Elektron einer Energiegruppe dE als Proportionalitätsfaktor hinzu, in der die Häufigkeit des Anlaufens eines einzelnen Elektrons der Energiegruppe aus der richtigen Richtung gegen die Potentialschwelle mit der Durchtunnelungswahrscheinlichkeit zusammengefaßt sind. Beide Größen sind Funktionen des Energieniveaus E .

Wir führen diese Frequenzfaktoren zunächst getrennt ein für den anodischen und den kathodischen Prozeß:

$$\nu^+ = \nu^+(E); \quad \nu^- = \nu^-(E). \quad (22)$$

Die Geschwindigkeit des Elektronenüberganges in dem Energieintervall E bis $(E + dE)$ ist gegeben durch:

$$j(E) dE = [j^+(E) - j^-(E)] dE \quad (23)$$

$$\text{mit} \quad j^-(E) dE = e_0 \nu^-(E) N_b(E) D_{ox}(E) dE \quad (24a)$$

$$j^+(E) dE = e_0 \nu^+(E) N_u(E) D_{red}(E) dE, \quad (24b)$$

wobei auch alle geometrischen Faktoren schon in ν^+ und ν^- einbezogen sein sollen. e_0 ist die elektrische Elementarladung.

Für den Elektronenübergang kommen natürlich nur die Redox-Ionen unmittelbar an der Oberfläche in Betracht, was in den Proportionalitätsfaktoren zu berücksichtigen ist. Die gesamte Zahl von Elektronenübergängen in der Zeiteinheit erhält man durch Integration über alle Energieintervalle.

Für die Elektronenströme in beiden Richtungen erhalten wir dann die folgenden Ausdrücke:

$$j^- = e_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \nu^-(E) \cdot N_b(E) \cdot D_{ox}(E) dE \quad (25a)$$

$$j^+ = e_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \nu^+(E) \cdot N_u(E) \cdot D_{red}(E) dE, \quad (25b)$$

wobei E jetzt die Lage des Elektronenniveaus in einer für beide Phasen gemeinsamen Energieskala bedeuten soll. Als Bezugspunkt der Energie hatten wir bisher das Elektron im Vakuum benutzt. Das ist allerdings ein Bezugspunkt, den wir nicht genau erfassen können, weil er sich mit der elektrischen Aufladung der beiden Phasen gegeneinander sowie mit der Ausrichtung von Dipolen an der Grenzfläche der beiden Phasen verschiebt. Das muß bei dem Vergleich der Energieniveaus berücksichtigt werden.

2. Wirkung der elektrischen Aufladung

Im Gleichgewichtszustand an einer Redoxelektrode ist die Differenz des Galvanipotentials zwischen dem Innern der beiden Phasen festgelegt durch die Differenz der chemischen Potentiale des Elektrons in beiden Phasen:

$$F(\varphi_2 - \varphi_1) = {}_2\mu_{el} - {}_1\mu_{el} \quad (26)$$

(F = Faraday Konstante).

Die chemischen Potentiale μ_{el} der Elektronen in den einzelnen Phasen, entsprechend den Gl. (2) und (13), hängen mit der Elektronenaustrittsarbeit A_{el} zusammen durch die Beziehung^{13, 14}:

$$\frac{1}{F} \mu_{el} = -A_{el} + \chi_0. \quad (27)$$

Dabei ist χ_0 der sogenannte Oberflächenpotentialsprung entsprechend dem elektrischen Moment der Oberfläche unter der Bedingung, daß die betreffende Fläche frei ist von Überschußladungen.

Für die elektrische Potentialdifferenz $\Delta\varphi_0$ im Gleichgewicht ergibt sich nach Gl. (2), (13) und (19):

$$\Delta\varphi_0 = \frac{\mu_{el, \text{Festkörper}} - \Delta\mu_{\text{Redox}}}{F} \quad (28)$$

oder anders ausgedrückt mit Gl. (2) und (15)

$$e_0 \Delta\varphi_0 = {}_0E_F - E_{F, \text{Redox}}. \quad (28a)$$

Diese Potentialdifferenz wird teils durch gegenseitige Aufladung der Phasengrenze mit freien Überschußladungen entgegengesetzten

¹³ E. LANGE, Z. Elektrochemie 55 (1951) 76; Wien-Harms: Handbuch der Experimentalphysik Bd. 12/2, p. 265, Akad. Verlagsges., Leipzig 1933.

¹⁴ R. PARSONS in "Modern Aspects of Electrochemistry" No. 1, herausgegeben von J. O'M. BOCKRIS, Butterworth Scientif. Publ. London 1954, p. 103.

Vorzeichens, zum Teil aber auch durch Dipole an der Phasengrenze erzeugt. Bei der Aufladung wird die potentielle Energie der Elektronen in der Phase, die sich positiv auflädt, abgesenkt und in der anderen Phase mit negativer Aufladung angehoben gegenüber unserem bisherigen Bezugspunkt für die Energieskala, dem Elektron im Vakuum in unendlichem Abstand. Die Energieänderung erfolgt bei dem Aufladevorgang symmetrisch zum Bezugspunkt. Das ist in Abb. 4 schematisch aufgezeichnet.

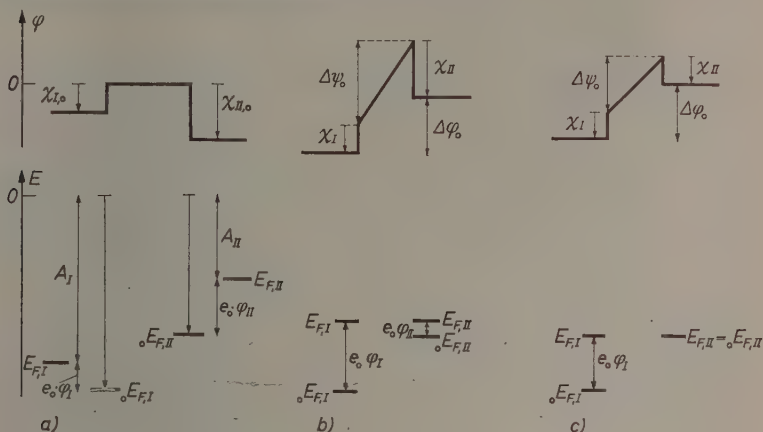


Abb. 4. Wirkung der Aufladung auf die Lage der Energietерme gegenüber dem Vakuum als Bezugspunkt. a) 2 isolierte Phasen ohne Überschußladungen ($\psi = 0$; $\varphi = \chi_0$). Es gilt: $A_{el} = -{}_0E_F + e_0\chi_0 = -E_F$. b) Beide Phasen im Kontakt und im Gleichgewicht ohne Änderung der Oberflächenpotential-sprünge ($\chi = \chi_0$) $E_{F,I} = {}_0E_{F,I} - e_0\varphi_I = E_{F,II} = {}_0E_{F,II} - e_0\varphi_{II}$ $\Delta\psi^0 = \Delta\varphi_0 + \chi_I - \chi_{II}$. c) Beide Phasen im Kontakt, aber mit geändertem Wert für χ_{II} . Sonst wie unter b)

Allerdings kann bei diesem Energieausgleich auch gleichzeitig eine Änderung der elektrischen Dipolmomente an der Oberfläche erfolgen, was wieder durch entsprechende Aufladung kompensiert wird (vgl. Abb. 4c). Deshalb kann man aus dem reinen Aufladungsprozeß (meßbar in Voltapotentiaänderungen oder direkt in Ladungsmengen) keine Rückschlüsse auf das wahre $\Delta\varphi_0$ ziehen.

Die innere Verteilung der Elektronen im Festkörper wird durch die Aufladung nur verändert, wenn Spannungsabfälle im Innern des Festkörpers selbst auftreten. Darin unterscheiden sich Metalle und

Halbleiter grundsätzlich voneinander. Im Metall ist die Zahl der beweglichen Ladungsträger so groß, daß sich alle Überschußladungen auf der Oberfläche ansammeln und das elektrische Potential im Innern bis praktisch zur Oberfläche konstant bleibt. Diese Überschußladungen verändern die Konzentration der frei beweglichen Elektronen an der Oberfläche relativ so wenig, daß dadurch kaum eine merkbare Änderung des chemischen Potentials der Elektronen eintreten kann. So verschiebt sich die Energieskala der Metallelektronen mit der elektrischen Aufladung gleichmäßig bis hin zur Oberfläche relativ zum Elektrolyten.

Bei Halbleitern dagegen ordnen sich die Überschußladungen in einer diffusen Raumladungswolke nahe der Oberfläche an, deren Tiefe je nach Konzentration der beweglichen Ladungsträger zwischen $1\text{ m}\mu$ und 10μ oder noch höher liegt. Je ausgedehnter die Raumladungszone ist, um so geringer wird die Verschiebung der Lage der Energieterne an der Oberfläche des Halbleiters relativ zu ihrer Lage gegenüber den Energietermen im Elektrolyten im unaufgeladenen Zustand, weil der Abfall des elektrischen Potentials in der HELMHOLTZ-Schicht dann sehr klein wird. Einzig die Änderung der vorhin mit χ bezeichneten Potentialabfälle durch elektrische Dipolmomente in der Oberfläche macht sich weiter voll in einer relativen Verschiebung der Energieterne zu beiden Seiten der Phasengrenze gegeneinander bemerkbar.

Die Existenz eines elektrischen Spannungsabfalls zwischen dem Innern und der Oberfläche des Halbleiters bewirkt dagegen eine unterschiedliche Verteilung der Elektronen auf die verfügbaren Energieterne an der Oberfläche und im Innern, die fast immer so große relative Konzentrationsänderungen an der Oberfläche zur Folge hat, daß jetzt erhebliche Veränderungen des chemischen Potentials der Elektronen an der Oberfläche eintreten. Natürlich bleibt das FERMI-Niveau auch in Halbleitern bis hin zur Oberfläche im Gleichgewicht konstant.

Dieser wesentliche Unterschied macht eine getrennte Behandlung der Metalle und der Halbleiter in den späteren Diskussionen notwendig.

3. Elektronenaustausch im Gleichgewicht

Da nach den obigen Ausführungen eine absolute Energieskala nicht erhalten werden kann, wählen wir den Gleichgewichtszustand auch für die kinetischen Betrachtungen als Ausgangspunkt und benutzen eine

relative Energieskala, bei der ein willkürlich gewählter Energiezustand als Bezugspunkt genommen wird. Wir wollen für unsere Energieskala in folgendem jeweils das „FERMI-Niveau“ der Elektronen im Elektrolyten als Bezugspunkt wählen, wie es nach Gl. (13), (14) und (15) für jedes Redoxsystem individuell gegeben ist.

Dieser Bezugspunkt hat den Vorzug, daß man für ihn eine allgemeine Aussage über den Elektronenübergang zwischen beiden Phasen machen kann: Der Elektronenübergang muß im Gleichgewicht in beiden Richtungen gleich schnell erfolgen:

$$j^+(\Delta\varphi_0) = j^-(\Delta\varphi_0) = j_0. \quad (29)$$

Die Austauschstromdichte j_0 ist zugleich eine experimentell direkt zugängliche Größe¹⁵.

Über diese integrale Beziehung (vgl. Gl. 23) hinaus müssen aber auf Grund des Prinzipes der mikroskopischen Reversibilität auch die Übergangsströme auf jedem einzelnen Energieniveau im zeitlichen Mittel gleich groß sein. Das heißt:

$$j^+(E, \Delta\varphi_0) dE = j^-(E, \Delta\varphi_0) dE = j_0(E, \Delta\varphi_0) dE. \quad (30)$$

Wenn wir die Energieskala des Redoxsystems in der Lösung als Bezugspunkt festhalten, so sind die Energieterme im raumladungsfreien Inneren des Festkörpers durch die elektrische Aufladung ganz allgemein um den Betrag $e_0 \Delta\varphi_i$ gegenüber ihrer Lage im isolierten Zustand des Festkörpers relativ zu den Energietermen in der Lösung verschoben. $\Delta\varphi_i$ ist die gesamte Potentialdifferenz zwischen dem Innern des Festkörpers und dem Elektrolyten. Bei Metallen ist $\Delta\varphi_i \approx \Delta\varphi_H$, sofern man den diffusen Teil der Doppelschicht im Elektrolyten vernachlässigen darf, was wir in folgendem stets voraussetzen wollen. $\Delta\varphi_H$ ist der Potentialabfall in der HELMHOLTZschen Doppelschicht zwischen der Oberfläche des Festkörpers und der ersten Ionen-Schicht im Elektrolyten.

Das FERMI-Niveau im Festkörper verlagert sich also durch die Aufladung zu:

$$E_F = {}_0E_F - e_0 \Delta\varphi_i \quad (31)$$

in der jetzt benutzten Energieskala.

¹⁵ K. J. VETTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 121; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 596; H. GERISCHER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 98; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chemie 59 (1955) 604.

Im Gleichgewicht muß das FERMI-Niveau in beiden Phasen gleich sein. Es gilt Gl. (28a).

Das bedeutet: Das FERMI-Niveau liegt im Gleichgewicht bei $E_F = {}_0E_F - e_0 \Delta\varphi_0 = E_{F,Redox}$. Demzufolge sind die Verteilungsfunktionen des Besetzungsgrades im Festkörper und im Redox-elektrolyten gleich. [Gleiches FERMI-Niveau für $f(E)$ und $F(\Delta E)$, vgl. Gl. (1) und (21).]

Die in den Übergangsströmen auftretenden Produkte: $N_b(E) \cdot D_{ox}(E)$ und $N_u(E) \cdot D_{red}(E)$ sind daher im Gleichgewicht beim Aufladungszustand $\Delta\varphi_0$ ebenfalls gleich [wegen (3) und (18)].

$$\begin{aligned} N_b(E, \Delta\varphi_0) \cdot D_{ox}(E) &= N_u(E, \Delta\varphi_0) \cdot D_{red}(E) \\ &= D(E, \Delta\varphi_0) \cdot D_{red}(E) \cdot f(E - E_{F,Redox}) \cdot f(E_{F,Redox} - E). \end{aligned} \quad (32)$$

In den Funktionen N_u , N_b und D ist durch das Hinzufügen von $\Delta\varphi_0$ angedeutet, daß die Energieskala entsprechend der Aufladung verschoben ist.

Aus den Beziehungen (24), (30) und (32) folgt jetzt, daß im Gleichgewicht auch die Frequenzfaktoren für beide Richtungen gleich sein müssen:

$$\nu^+(E) = \nu^-(E) = \nu(E). \quad (33)$$

Diese Beziehung ist für das Gleichgewicht unmittelbar einzusehen.

Da wir vorher abgeleitet hatten, daß die Verteilung der Elektronen auf die Energieterme des Redoxelektrolyten bereits einer FERMI-Verteilung entspricht, muß im Gleichgewicht mit dem Festkörper die Übergangsfrequenz der Elektronen auf jedem Energieniveau in beiden Richtungen gleich groß sein, da sonst die Elektronenverteilung verändert würde und nicht mehr der Gleichgewichtsverteilung entspräche. Diese Beziehungen müssen ganz allgemein für den Elektronenaustausch im Gleichgewicht gelten, unabhängig von der Art der Zustandsdichtefunktion der Elektronenterme (Bandstruktur) in den aneinander grenzenden Phasen.

Im Anhang wird an einem einfachen Modell des Elektronenübergangs zwischen 2 Potential-Kästen gezeigt, wie diese Beziehung sich in einer quantenmechanischen Betrachtung des Problems ergibt. Dabei ergibt sich auch, daß die Gültigkeit der Gl. (33) nicht einmal an das Gleichgewicht gebunden ist, sondern für den Elektronenübergang unter den hier gewählten Voraussetzungen stets gilt. Das bedeutet, daß die Bevorzugung des Elektronenübergangs in einer Richtung allein aus den unterschiedlichen Besetzungszahlen der vorhandenen Energiezustände resultiert.

4. Elektronenübergang bei elektrolytischer Polarisierung

Falls $\Delta\varphi_i \neq \Delta\varphi_0$ ist, fließt ein elektrischer Strom durch die Phasengrenze. Wir führen die Überspannung η ein mit:

$$\eta = \Delta\varphi_i - \Delta\varphi_0 \quad (34)$$

und erhalten aus Gl. (25) mit (33) den allgemeinen Zusammenhang:

$$j(\eta) = j^+(\eta) - j^-(\eta) = e_0 \int_{-\infty}^{+\infty} v(E; \Delta\varphi_0 + \eta) \cdot \{N_u(E, \Delta\varphi_0 + \eta) \cdot D_{red}(E) - N_b(E, \Delta\varphi_0 + \eta) \cdot D_{ox}(E)\} dE. \quad (35)$$

Dabei soll das Einfügen des Symbols $(\Delta\varphi_0 + \eta)$ bei den Besetzungsfunktionen des Festkörpers wieder andeuten, daß eine Energieskala zu benutzen ist, die die Verschiebung der Terme durch die Aufladung berücksichtigt.

Die Beziehung (35) läßt sich unter gewissen Voraussetzungen quantitativ auswerten, wie wir in den folgenden Mitteilungen noch untersuchen werden. Die Voraussetzungen dafür sind jedoch spezieller Natur und können daher erst in den folgenden Anwendungsbeispielen erörtert werden.

Anhang

Modellbetrachtung zur Abschätzung der Übergangsfrequenz von Elektronen zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten

Nach dem Bändermodell des Festkörpers betrachtet man die Elektronen, die nicht als bei einem Atom lokalisiert anzusehen sind, als quasi-freie Elektronen in einem Potentialkasten (bzw. Potentialtopf in eindimensionaler Darstellung) mit dem Grundpotential der unteren Kante des Leitbandes. Die durch den Gitteraufbau bedingte, räumliche Periodizität des Grundpotentials wird in erster Näherung durch die Bandstruktur und die Einführung einer effektiven Elektronenmasse m_{eff} berücksichtigt. Von diesem einfachsten Modell wollen wir für unsere Modellbetrachtung ausgehen⁴.

Ein Redoxion im Elektrolyten stellt für das austauschbare Elektron ebenfalls eine Art von Potentialkasten dar, der allerdings Kugelsymmetrie besitzt. Wegen der geringen räumlichen Ausdehnung des „Potentialkastens“ des Ions gibt es darin nur wenige diskrete Energiezustände des Elektrons, deren Lage aber von der Höhe des Grundpotentials abhängt, das man für das Ion anzusetzen hat. Letzteres hängt stark von der Wechselwirkung mit der Umgebung ab.

Befindet sich ein Redoxion genügend nahe bei dem Potentialkasten des Festkörpers, so kann ein Elektronenübergang auf dem entsprechenden Energieniveau erfolgen. Das Elektron hat dabei eine Potentialschwelle zu durchtunneln, wie sich aus dem in Abb. 5a in Form eines Schichtlinien-Diagramms aufgezeichneten 2-dimensionalen Potentialschnitt ergibt. Abb. 5b zeigt den Potentialverlauf im eindimensionalen Schnitt.

Zur Vereinfachung unserer Überlegungen wollen wir nun das Redoxelektron ebenfalls durch einen rechteckigen Potentialkasten mit der Kantenlänge a (etwa gleich dem Durchmesser des nicht hydratisierten Ions) dargestellt denken, wobei im ganzen Kasten ein konstantes Grundpotential U_G herrschen soll. Der Grundzustand des Elektrons liegt dann um einen bestimmten Energiebetrag E_a

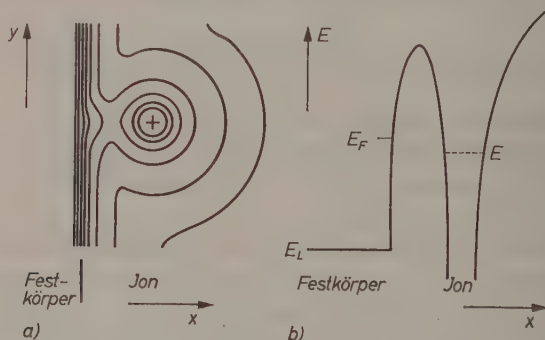


Abb. 5. Potentialtopf-Modell für Festkörper und Redoxion. a) 2-dimensionaler Schnitt durch die Phasengrenze; Schichtlinien für konstante Energie. b) Energieprofil im eindimensionalen Schnitt

über diesem Grundpotential*. Auch die Gestalt der Potentialschwelle wollen wir zur Erleichterung der rechnerischen Durchführung als Rechteck annähern, so daß wir jetzt den Elektronenübergang zwischen Festkörper und Redoxsystem modellmäßig als Übergang zwischen 2 solchen, durch eine rechteckige Potentialschwelle der Dicke l getrennten Potentialkästen diskutieren können.

Abb. 6 zeigt zusammenfassend das Modell in eindimensionaler Darstellung. Wir diskutieren den Durchgang von Elektronen einer bestimmten Energiegruppe E_i bis $E_i + dE$ durch die Potentialschwelle.

* An und für sich müßte man entsprechend dem in Abb. 1 eingeführten Parameter q auch die Kantenlänge a als variabel annehmen. Dann wäre E_a nicht mehr konstant. Da jedoch die chemische und elektrische Wechselwirkung mit den Molekülen der Solvathülle der bei weitem wirksamere Faktor für die Lage des Elektronenterms ist, den wir modellmäßig durch die Lage des Grundpotentials berücksichtigen, ergäbe die Benutzung eines variablen Wertes für a nur eine unnötige Komplikation ohne neuen Erkenntniswert.

Die Energie des Elektrons im Grundzustand in dem Potentialkasten des Ions liegt um den Betrag E_a oberhalb des Grundpotentials U_0 .

Für E_a gilt¹⁶:

$$E_a = \frac{h^2}{8 m a^2} \quad (\text{A } 1)$$

Der Elektronenübergang muß also auf dem Energieniveau

$$E = U_0 + E_a \quad (\text{A } 2)$$

erfolgen, wobei das Elektron im Festkörper die kinetische Energie $E_K = E - E_L$ hat, wenn E_L das Niveau der unteren Kante des Leitbandes bedeutet.

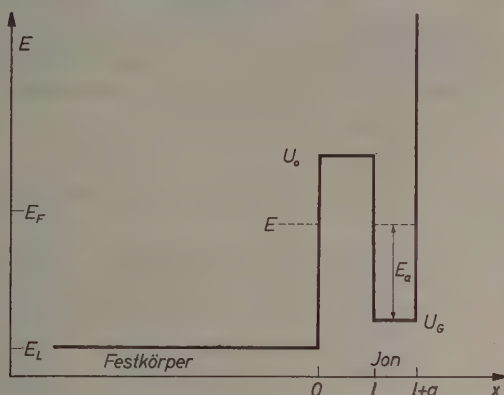


Abb. 6. Vereinfachtes Potentialtopf-Modell zur Berechnung des Elektronenübergangs

Wir fragen zunächst nach der Durchlässigkeit der Potentialschwelle für Elektronen gemäß unserem Modell der Abb. 6. Diese läßt sich in der üblichen Weise errechnen aus den stationären Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung für die 3 Gebiete: $x \leq 0$; $0 \leq x \leq l$ und $l \leq x \leq l+a$, wenn man die geeigneten Randbedingungen in der Stetigkeit der Wahrscheinlichkeitsfunktion $\Psi(x)$ und ihrer Ableitungen an den Stellen $x = 0$ und $x = l$ berücksichtigt¹⁶.

Wir brauchen dazu nur die eindimensionale Form der SCHRÖDINGER-Gleichung zu betrachten:

$$\Psi_i'' + k_i^2 \Psi_i = 0 \text{ mit } k_i^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_i) \quad (\text{A } 3)$$

¹⁶ Vgl. z. B. F. HUND, „Theoretische Physik“ V, Bibliograph. Institut, Leipzig 1950; H. S. TAYLOR and S. GLASSTONE, „A Treatise of Physical Chemistry“ I, Van Nostrand Co., New York 1942; W. WEIZEL, „Lehrbuch der Theoretischen Physik“ II, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958; D. J. BLOCHINZEW, „Grundlagen der Quantenmechanik“, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1953.

und benutzen für die 3 Gebiete die folgenden Ansätze:

$$x \leq 0: k_i^2 = k_1^2 = \frac{2m_{eff}}{\hbar^2} (E - E_L)$$

$$\Psi = \Psi_1 = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}. \quad (A 4)$$

m_{eff} bedeutet den Betrag der effektiven Masse der Elektronen

$$0 \leq x \leq l: k_i^2 = k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) \quad \Psi = \Psi_2 = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}. \quad (A 5)$$

$$l \leq x \leq l + a: k_i^2 = k_3^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_G) = \frac{2m}{\hbar^2} E_a$$

$$\Psi = \Psi_3 = A_3 e^{ik_3 x} + B_3 e^{-ik_3 x}. \quad (A 6)$$

Der Durchlässigkeitskoeffizient der Schwelle ist definiert als das Verhältnis des durchgegangenen Elektronenstromes j_d zum einfallenden Strom j_e .

Nach der Gleichung für den Elektronenstrom in x -Richtung:

$$j_x = e_0 \frac{i\hbar}{2m_{eff}} \left(\Psi \frac{d}{dx} \Psi^* - \Psi^* \frac{d}{dx} \Psi \right)$$

erhält man für die Durchlässigkeitskoeffizienten von links nach rechts $\overset{\rightarrow}{\kappa}$ bzw. von rechts nach links $\overset{\leftarrow}{\kappa}$:

$$\overset{\rightarrow}{\kappa} = \frac{\overset{\rightarrow}{j_d}}{\overset{\rightarrow}{j_e}} = \frac{m_{eff} \cdot k_3}{m \cdot k_1} \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}. \quad (A 7)$$

$$\overset{\leftarrow}{\kappa} = \frac{\overset{\leftarrow}{j_d}}{\overset{\leftarrow}{j_e}} = \frac{m \cdot k_1}{m_{eff} \cdot k_3} \frac{|B_3|^2}{|B_1|^2}. \quad (A 8)$$

Die Durchlässigkeiten hängen natürlich von E ab. Die Durchführung der Rechnung ergibt, daß:

$$\overset{\rightarrow}{\kappa}(E) = \overset{\leftarrow}{\kappa}(E) = \kappa(E). \quad (A 9)$$

$\kappa(E)$ ergibt sich zu:

$$\kappa(E) = \frac{4n_{3,1}}{(1 + n_{3,1})^2 \cos \hbar^2 (|k_2| l) + (n_{2,1} - n_{3,2})^2 \sin \hbar^2 (|k_2| l)} \quad (A 10)$$

mit:

$$n_{3,1} = \frac{k_3}{k_1} = \sqrt{\frac{m}{m_{eff}} \cdot \frac{E_a}{E_K}}, \quad (A 11)$$

wobei für die kinetische Energie E_K :

$$E_K = E - E_L \quad (A 12)$$

zu setzen ist.

Weiter bedeuten:

$$n_{2,1} = \frac{|k_2|}{k_1} = \sqrt{\frac{m}{m_{eff}} \frac{U_0 - E}{E_K}} \quad (A 13)$$

$$n_{3,2} = \frac{k_3}{|k_2|} = \sqrt{\frac{E_a}{U_0 - E}}. \quad (A 14)$$

2 Grenzfälle ergeben für $\kappa(E)$ besonders übersichtliche Näherungen:

a) $|k_2|l > 3:$

$$\kappa(E) \approx \frac{16 n_{3,1}}{(1 + n_{3,1})^2 + (n_{2,1} - n_{3,2})^2} \exp(-2|k_2|l). \quad (\text{A } 15)$$

b) $|k_2|l < 0,25:$

$$\kappa(E) \approx \frac{4 n_{3,1}}{(1 + n_{3,1})^2 + |k_2|^2 l^2 \{2(1 + n_{3,2})^2 + (n_{2,1} - n_{3,2})^2\}}. \quad (\text{A } 16)$$

Eine Abschätzung zeigt, daß man sich bei Redoxreaktionen meist in dem Bereich der Näherung a) befinden dürfte.

Für $l = 3 \text{ \AA}$ und $U_0 - E = 1 \text{ eV}$ erhält man z.B.: $2|k_2|l \approx 3$.

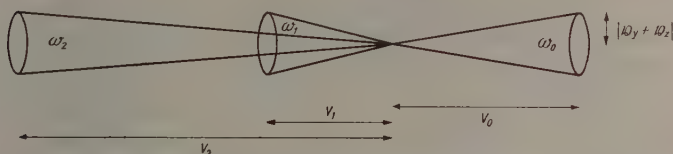


Abb. 7. Geometrische Veranschaulichung der Bedingung, daß die y - und z -Komponente der Elektronengeschwindigkeit für die übergangsfähigen Elektronen einer Energiegruppe E_K innerhalb eines konstanten Wertes liegen muß:

$$|\mathbf{v}_y + \mathbf{v}_z| \leq \text{const} = \sqrt{\frac{8\lambda E_a}{m_{eff}}}.$$

Setzt man die Werte aus (A 11, 13, 14) für $n_{3,1}$, $n_{2,1}$ und $n_{3,2}$ ein, so erhält man aus (A 15):

$$\kappa(E_K) = \frac{16 \sqrt{\frac{m}{m_{eff}}} \sqrt{E_a E_K} \cdot \exp\left(-2 \frac{l}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E_K)}\right)}{E_K + \frac{m}{m_{eff}} (E_a + U_0 - E_K + \frac{E_a E_K}{U_0 - E_K})}. \quad (\text{A } 17)$$

Diese Beziehung wird für die beiden folgenden Mitteilungen sehr wichtig sein.

Dieses eindimensional gewonnene Resultat dürfen wir direkt für unser räumliches Problem übernehmen. Der Übergang von Elektronen aus einer Energiegruppe dE erfährt allerdings dadurch noch eine Einschränkung, daß diese Elektronen sich in der richtigen Richtung bewegen müssen, d. h. mehr oder weniger senkrecht gegen die Phasengrenze anlaufen müssen. Damit scheiden alle Elektronen aus, deren Wellen-Vektor die falsche Richtung hat.

Die Bevorzugung des senkrechten Überganges ergibt sich aus der Tatsache, daß die Potentialschwelle zwischen dem Festkörper und dem kugelsymmetrischen Redoxion in der Senkrechten ein Minimum der Energie und der Ausdehnung besitzt, wie in Abb. 5 zu erkennen ist. Beim Durchgang durch die Potentialschwelle ändert sich im wesentlichen nur die x -Komponente der kinetischen

Energie, während die y - und z -Komponenten erhalten bleiben. Da die kinetische Energie des Elektrons im Redoxion nach unserem Modell einen konstanten Wert besitzen soll, der höchstens eine gewisse Unschärfe ΔE_a besitzt (entsprechend der Lebensdauer τ dieses Zustands sollte gelten: $\tau \Delta E_a \approx h$), darf der Anteil der Energie in der y - und z -Richtung insgesamt nicht größer sein, als dieser Unschärfe ΔE_a entspricht. Nehmen wir vereinfacht an, daß ΔE_a konstant ist, so ergibt sich, wie in Abb. 7 geometrisch abgeleitet ist, daß die Elektronen aus einem begrenzten Raumwinkel $\omega(E_K)$ kommen müssen, für den gilt:

$$\omega(E_K) \cdot v(E_K) = \omega_a \cdot v_0(E_a) = \text{const} \cdot \sqrt{\Delta E_a}. \quad (\text{A } 18)$$

Setzen wir:

$$v(E_K) = \sqrt{\frac{2}{m_{eff}} E_K} \quad (\text{A } 19)$$

und

$$v_0(E_a) = \sqrt{\frac{2}{m} E_a},$$

so ergibt sich daraus die Bedingung:

$$\omega(E_K) = \omega_a \sqrt{\frac{m_{eff}}{m} \frac{E_a}{E_K}}. \quad (\text{A } 20)$$

Um die Bedeutung des in Gl. (22) eingeführten Übergangsfrequenzfaktors ν im Zusammenhang mit dieser Modellbetrachtung zu erkennen, müssen wir uns noch überlegen, wie groß der Strom innerhalb einer Energiegruppe dE nach diesem Modell ist, der durch die Phasengrenze hindurchgeht. Wir betrachten dazu den Strom aus dem Innern des Festkörpers zum Redoxelektrolyten: $j^-(E_j) dE$.

Dieser ist proportional der Zahl der Elektronen dieser Energiegruppe, die innerhalb des richtigen Winkels auf die Oberfläche auftreffen:

$$\left(N_b(E_j) \cdot v(E_j) \frac{\omega(E_j)}{4\pi} \right),$$

der Zahl der Ionen des Oxydants mit der richtigen Energie, die vor der Phasengrenze im Abstand l vorhanden sind: $[a \cdot D_{ox}(E_j)]$, der Fläche vor jedem einzelnen Ion, innerhalb der ein Durchgang erfolgen muß (etwa a^2) und der Durchlässigkeit der Schwelle selbst $[\kappa(E_j)]$. Man erhält somit [unter Benutzung der Gl. (3) und (18)]:

$$j^-(E_j) dE = e_0 \frac{\omega(E_j)}{4\pi} \nu(E_j) a^3 \vec{\kappa}(E_j) \cdot N_b(E_j) \cdot D_{ox}(E_j) dE. \quad (\text{A } 21)$$

Der Vergleich mit dem Ansatz Gl. (24) zeigt:

$$\nu^-(E) = \frac{\omega(E_j)}{4\pi} \nu(E) a^3 \vec{\kappa}(E). \quad (\text{A } 22)$$

Für die Rückreaktion ergibt die analoge Überlegung:

$$\nu^+(E) = \frac{\omega_0}{4\pi} \nu_0(E_a) \alpha^3 \kappa^{\leftarrow}(E), \quad (\text{A } 23)$$

woraus man ersieht, daß wegen der Gültigkeit der Beziehung (A 9) und (A 18):

$$\nu^+(E) = \nu^-(E) = \nu(E) \approx \kappa(E) \frac{\omega_0}{4\pi} \nu_0(E_a) \alpha^3 \quad (\text{A } 24)$$

sein muß.

Die Beziehung $\nu^+(E) = \nu^-(E)$ gilt demnach sogar ganz allgemein und ist offenbar nicht an das Gleichgewicht gebunden. Das Gleichgewicht stellt sich nur über die Besetzung der Zustände ein [$N_b(E) \cdot D_{ox}(E) = N_u(E) D_{rad}(E)$ im Gleichgewicht]. Die Besetzung ändert jedoch nichts an den Übergangswahrscheinlichkeiten, da die Relationen (A 9) und (A 18) unabhängig von der Besetzung und der Höhe der Energieschwelle gewonnen worden sind.

Selbstverständlich kann dieses Modell die Verhältnisse nur ganz grob wiedergeben. Die genauere Berücksichtigung der Bandstruktur erfordert noch erhebliche Modifikationen, insbesondere muß die Berücksichtigung der Anisotropie des Festkörpers, bei Halbleitern genauer bekannt, erhebliche Unterschiede in den Übergangsfrequenzfaktoren an verschiedenen Kristallflächen zur Folge haben. Noch schlechter ist sicherlich das verwendete Modell für die Redoxionen. Dennoch darf man annehmen, daß die Zusammenhänge ihrem funktionalen Charakter nach befriedigend wiedergegeben werden und dieses Modell damit zu einem besseren Verständnis der Elektronenübergänge an Redoxelektroden wesentlich beizutragen vermag.

Elektronenbeugungsuntersuchungen an Kathodenfilmen bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure

Von

R. WEINER und C. SCHIELE

Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Innsbruck

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. Mai 1960)

Verschiedene Vorstellungen über die Natur der Äste in den Stromdichte-Kathodenpotentialkurven bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure. Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden die kathodisch entstehenden Filme sichtbar gemacht und ihre Dicke zu größenordnungsmäßig 100 bis 1000 Å bestimmt. Elektronenbeugungsaufnahmen erwiesen die maßgebliche Beteiligung des Kathodenmetalles am Aufbau der Kathodenfilme. Dadurch erfährt die Theorie von WEINER, daß der Reaktionsmechanismus der elektrolytischen Chromsäurereduktion wesentlich durch die Mitwirkung des Kathodenmetalles gekennzeichnet sei, eine weitere Stützung.

1. Verschiedene Deutungen der Stromdichte-Kathodenpotential-Kurven

Stromdichte-Kathodenpotential-Kurven, die bei der elektrolytischen Reduktion von fremdanionenhaltiger Chromsäure aufgenommen werden, zeigen als besonderes Charakteristikum das Auftreten von drei oder vier im allgemeinen sehr steilen Ästen, die jeweils über Grenzstromgebiete ineinander übergehen. Diese Feststellung ergab sich bereits bei den ersten theoretischen Untersuchungen, die vor allem von E. LIEBREICH¹ und von E. MÜLLER² und Mitarbeitern durchgeführt wurden. Bei diesen Untersuchungen beschränkte man sich auf die Verwendung von Kathoden aus Kohle, Gold oder Platin, die als in Chromsäure unangreifbar angesehen wurden. Die Zuordnung der verschiedenen Äste der Stromdichte-Kathodenpotential-Kurven erfolgte unter diesen Gesichtspunkten an verschiedene Vorgänge, die sich innerhalb des Elektrolyten an der Phasengrenze Elektrolyt-Elektrode abspielen

¹ E. LIEBREICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **27** (1921) 94, 452; **29** (1923) 208; **33** (1927) 69; **40** (1934) 73.

² E. MÜLLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32** (1926) 399; **40** (1934) 326, 344.

sollten. Beispielsweise konnte daran gedacht werden, jeden einzelnen Ast der Bildung einer bestimmten Oxydations- bzw. Reduktionsstufe des Chroms zuzuordnen (LIEBREICH). Da auch das Auftreten von die Kathode mehr oder minder dicht überziehenden Filmen, die vermutlich aus Chromi-Chromaten bestehen, auf Grund zahlreicher Versuchsergebnisse als sehr wahrscheinlich angenommen werden konnte, bestand auch die Möglichkeit, die Struktur dieser Filme für die jeweilige Lage der Äste mit verantwortlich zu machen (E. MÜLLER). Beide genannte Möglichkeiten wurden weitgehend eingeschränkt oder schieden völlig aus, nachdem R. WEINER³ nach Durchbrechung des starren Versuchsschemas mit angeblich im Elektrolyten unangreifbaren Elektroden festgestellt hatte, daß bei Verwendung verschiedenster Metalle, auch Gold, als Kathoden bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure die Lage der Äste der Stromdichte-Kathodenpotential-Kurven weitestgehend durch die Natur des Kathodenmetalles bestimmt wird und daß darüber hinaus auch die chemische oder mechanische Vorbehandlung des Kathodenmetalles ganz entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Äste nimmt. Es zeigte sich einesteils, daß die prägnanten mittleren Äste sich bei verschiedenen Metallen in der Reihenfolge der Spannungsreihe ordnen und andererseits, daß Metalle, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten können, einen zusätzlichen Ast aufweisen. Ferner wirkt sich eine aktivierende Vorbehandlung des Kathodenmetalles allgemein im Sinne einer Verschiebung der Grenzstromdichte zu höheren Stromdichtebereichen aus. Auch Gold zeigt vollkommen das gleiche Bild wie die anderen unedlen Metalle und unter gewissen Voraussetzungen fällt auch Platin in dieses Schema. Bei Kohle können wegen des undefinierten Zustandes der Oberfläche und der stets möglichen spurenweisen Verunreinigung mit Fremdionen von vornherein keine zuverlässigen Schlüsse gezogen werden.

Diese Ergebnisse zwingen zu der Annahme, daß die im Verlauf der Kurven auftretenden Äste nicht primär einem Umladungsvorgang der Chromsäure oder reinen Filmbildungsvorgängen zuzuschreiben seien, sondern daß es sich um Metall-Umladungspotentiale handle. Da das reversible Redox-Potential der Chromsäure edler ist als sämtliche Metallpotentiale, muß mit der Auflösung der Metalle in der Chromsäure stets gerechnet werden, sofern nicht etwa durch die gleichzeitige passivierende Wirkung der Chromsäure diese Auflösung unterbunden

³ R. WEINER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936) 377, 585; **43** (1937) 808.

wird. Durch kathodische Beladung kann diese passivierende Wirkung kompensiert werden und tatsächlich kann in solchen Fällen die Auflösung des Kathodenmetalles, auch des Goldes, in Chromsäure beobachtet und das gelöste Metall in der Lösung analytisch nachgewiesen werden. Auch in der Steilheit ihres Verlaufes entsprechen die Kurvenäste durchaus einem mit geringer Konzentrationspolarisation verlaufenden Umladungsvorgang einfacher Metallionen und keineswegs einem Vorgang, der, wie die Reduktion der sehr komplexen Chromsäure, mit starker chemischer Polarisation verlaufen muß.

In neueren Arbeiten von H. GERISCHER und M. KÄPPEL⁴, von D. REINKOWSKI und C. A. KNORR⁵, wie auch von M. BREITER, H. FEIGL und C. A. KNORR⁶ wird unter anderem die Mitbeteiligung des Kathodenmetalles am kathodischen Reduktionsvorgang bestritten, bzw. wird zwar eine eventuelle Mitbeteiligung des Kathodenmetalles an der Ausbildung des Kathodenfilmes als möglich angesehen, jedoch eine potentialbestimmende Mitwirkung des Kathodenmetalles am Reaktionsspiel nicht angenommen. Hingegen wurde von R. WEINER teils nach Versuchen von E. NEY und C. SCHIELE⁷ neues Beweismaterial für die seinerzeit von ihm aufgestellte Theorie beigebracht.

2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Kathodenfilmen

Neuerdings gelang es den Verfassern, durch entsprechende Präparationsmethoden die an der Kathode während der kathodischen Reduktion der Chromsäure entstehenden Filme für die elektronenmikroskopische Untersuchung zugänglich zu machen⁸. Dabei ergab sich, daß diese Filme in zwei typischen Formen aufzutreten scheinen, nämlich einem dünneren, etwa $0,02\ \mu$ dicken porenfreien Typus und einem etwa $0,1\ \mu$ dicken, mehr oder minder porigen Typus⁹. Zunächst ist hierbei die Frage noch offen, ob die dünnen, porenfreien Filme vielleicht als rein passivierende Filme durch chemische Einwirkung der Chromsäure auf das Kathodenmetall entstanden sind oder ob es

⁴ H. GERISCHER und M. KÄPPEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 463; Z. physik. Chem. Neue Folge **8** (1956) 258.

⁵ D. REINKOWSKI und C. A. KNORR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 709.

⁶ M. BREITER, H. FEIGL und C. A. KNORR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1089.

⁷ R. WEINER, Metalloberfläche **14** (1960) 7, 69.

⁸ R. WEINER und C. SCHIELE, Naturwissenschaften **47** (1960) 130.

⁹ R. WEINER und C. SCHIELE, Metalloberfläche **14** (1960).

sich bei ihnen ebenfalls bereits um ein Produkt der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure handelt, wie dies für die dickeren Filme jedenfalls anzunehmen ist. Weitere Untersuchungen hierüber sind noch im Gange. Die elektronenmikroskopisch bestimmten Schichtdicken in der angegebenen Größenordnung dürften die Annahme widerlegen, daß die Kathodenfilme nur einige wenige Molekellagen dick sein sollen, womit auch die aus dieser Voraussetzung gezogenen Folgerungen wegfallen. Die Anwesenheit mehr oder minder poriger Filme in vielen Bereichen ist durch elektronenmikroskopische Untersuchungen einwandfrei erwiesen.

Obwohl in vielen Fällen die Auflösung des Kathodenmetalles bei entsprechenden Bedingungen rein analytisch nachgewiesen werden kann, stieß der unmittelbare Nachweis der Beteiligung des Kathodenmetalles am Reaktionsmechanismus selbst und am Aufbau des Kathodenfilmes bisher auf unüberwindliche Schwierigkeiten, weil bei den genannten Schichtdicken übliche analytische Methoden naturgemäß nicht in Frage kommen. Mit Hilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen an den wie vorstehend präparierten Kathodenfilmen war jedoch auch eine qualitative Untersuchung dieser äußerst dünnen Filme möglich, wobei sich die Mitbeteiligung des Kathodenmetalles am Aufbau des Filmes in allen Fällen eindeutig ergab.

Der Arbeitsgang für die Elektronenbeugungsuntersuchungen an Kathodenfilmen war folgender: Die mechanisch auf Hochglanz polierte Kathode wurde nach gründlicher Reinigung in einem geeigneten Elektrolyten anodisch poliert, um die beim mechanischen Polieren entstandene oberflächlich verformte Schicht zu entfernen. Als Polierelektrolyt diente eine Lösung von 935 ml ortho-Phosphorsäure (85⁰/₀), 65 ml Wasser, 170 g Chromsäureanhydrid. Nach dem Polieren wurde gründlich gespült, zur Entfernung einer eventuell gebildeten Phosphatschicht gründlich mit *n*-Salzsäure (bei Silber Schwefelsäure) behandelt, noch kurz in konzentrierte Salzsäure getaucht und neuerlich gründlich mit Wasser gespült. Zuletzt wurde mit Aceton gespült und von der getrockneten Oberfläche wurden nacheinander einige Reinigungsabdrucke mit Acetobutyratfolie Triafol BN (Farbenfabriken Bayer A.G., Ludwigshafen) abgenommen. Wurden von der so vorbereiteten Kathode weitere Abdrucke hergestellt und im Elektronenmikroskop untersucht, so ließen Beugungsaufnahmen davon ausschließlich diffuse Kohlenstoffinterferenzen, aber keinerlei Hinweise auf Metalle oder deren Oxyde erkennen.

Diese Oberflächen wurden in Chromsäurelösungen (300 g Chromsäure, 3 g Schwefelsäure i. L.) kathodisch mit verschiedenen Stromdichten und innerhalb verschiedener Potentialbereiche verschieden lang polarisiert. Dann wurde gründlich mit Wasser und Aceton gespült und getrocknet. Zur Stabilisierung des Kathodenfilmes wurde die Kathode mit einer 0,5%igen Lösung von Formvar (Polyvinylformal der Shawinigan Ltd., London) in Dichloräthylen übergossen, nach dem Auftrocknen ein Tropfen einer 15%igen wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Wacker-Chemie, München) aufgetragen und eintrocknen gelassen, worauf sich der nun ausreichend verstärkte Film mit der Pinzette von der Kathode abziehen ließ. Durch Schwimmenlassen auf Wasser wurde die verstärkende Schicht von Polyvinylalkohol wiederum abgelöst und der verbleibende mit Formvar durchtränkte, bzw. von der Formvarfolie überzogene Kathodenfilm in üblicher Weise auf Objektträgernetze zur elektronenmikroskopischen Untersuchung präpariert⁸.

Die unmittelbare elektronenmikroskopische Betrachtung der Kathodenfilme erwies die bereits erwähnte Existenz von zwei verschiedenen Filmtypen, dünneren porenfreien und dickeren porösen⁹. Nähere Untersuchungen über die Ausbildung dieser Filme und insbesondere über die Abhängigkeit der Filmstruktur vom jeweiligen Potentialbereich ihrer Bildung sind im Gange.

3. Elektronenbeugungsuntersuchungen

Bei der Herstellung von Elektronenbeugungsaufnahmen der Kathodenfilme zeigte sich, daß vielfach zunächst keine deutlichen Interferenzen, sondern nur diffuse Ringe auftraten, die dafür sprechen, daß vorerst keine ausgeprägt kristalline Struktur der Filme anzunehmen ist. Die Erhitzung im energiereichen Elektronenstrahl (bei hohem Strahlstrom) führte zu einer deutlich erkennbaren Veränderung des Präparates, wahrscheinlich Dehydratisierung und Kristallisation, und damit zur Ausbildung eindeutiger Interferenzen. Die Erhitzung des Objektes läßt sich nach M. v. ARDENNE¹⁰ aus den aufgewandten Strahlstromdichten berechnen; im vorliegenden Falle jedoch vor allem wegen der Inkonstanz der Massendichte des Objektes nur mit annähernder Genauigkeit. Wenn Wärmeabgabe durch Leitung nicht in

¹⁰ M. v. ARDENNE: Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie. Berlin 1956.

Rechnung gestellt wird, ergeben sich danach mögliche Objekt-erhitzungen bis zu 1500°K .

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden im Elmi-skop I von Siemens und Halske A.G., Berlin, vorgenommen. Als Beugungsart wurde die damit mögliche Feinbereichsbeugung angewandt. Diese ermöglicht es, das Beugungsbild einem bestimmten durch eine Selektorblende ausgeblendeten Bildbereich des Radius x mit einer Randungenauigkeit Δx weniger als $\pm 0,05\%$ zuzuordnen. Das Auflösungsvermögen der Beugungseinrichtung, gekennzeichnet durch

$$A = \frac{D}{\Delta D} = \frac{d}{\Delta d}$$

(D = Durchmesser des Interferenzringes, d = Netzebenenabstand), lag bei allen Beugungen mindestens zwischen 200 und 300, was für den vorliegenden Zweck mehr als ausreichend ist. Aus der Fülle der Aufnahmen (1000 Aufnahmen) wurden jeweils für jedes der untersuchten Kathodenmetalle Chrom, Nickel, Eisen, Kupfer, Silber drei Beugungsbilder in den Abb. 1 bis 5 wiedergegeben.

Wegen der Kleinheit der Beugungswinkel ϑ kann bei der Elektronenbeugung $\sin \vartheta = \vartheta = \frac{D/2}{L}$ gesetzt werden, wobei D = Durchmesser des Interferenzringes und L = Beugungslänge. Letztere ist eine je nach Beugungsart verschiedene Gerätekonstante. Die Auswertung und Indizierung der Elektronenbeugungsaufnahmen erfolgte unter Verwendung der BRAGGSchen Gleichung nach der Formel

$$\left(\frac{D}{2L}\right)^2 = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

für das kubische Gitter und

$$\left(\frac{D}{2L}\right)^2 = \frac{\lambda^2}{3a^2} \cdot (h^2 + k^2 + hk) + \frac{\lambda^2}{4c^2} \cdot l^2$$

für das hexagonale Gitter. Durch die angewandte Strahlspannung von 80 kV war die zur Verfügung stehende Wellenlänge $0,04175 \text{ \AA}$; die Beugungslänge betrug 545 mm.

Da die Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten und mit wechseln-der Geräteeinstellung vorgenommen wurden und da außerdem innerhalb der Hochspannungskonstanz des Gerätes von 10^{-4} auch mit Spannungsschwankungen und damit Wellenlängenänderungen gerechnet werden muß, erhebt sich die Frage nach der Zuordnungsgenauigkeit der einzelnen Interferenzen. An Hand von Serien von

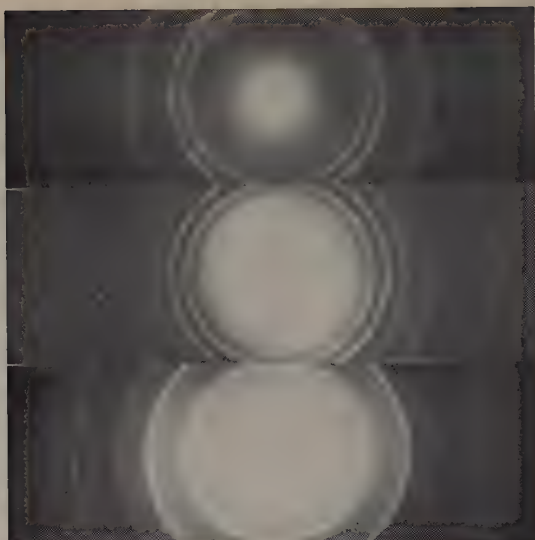


Abb. 1. Elektronenbeugungsaufnahmen von Filmen auf Chrom

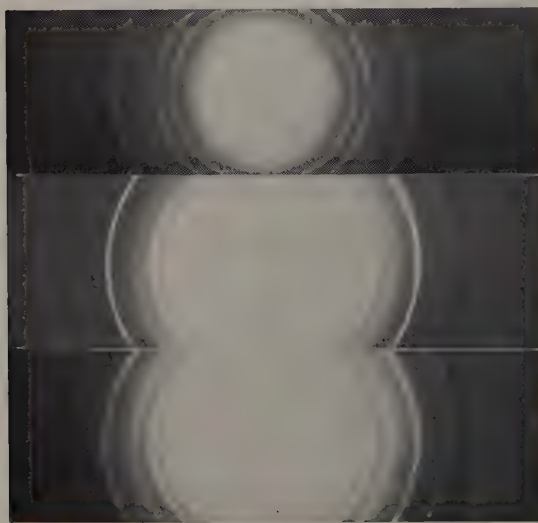


Abb. 2. Elektronenbeugungsaufnahmen von Filmen auf Nickel

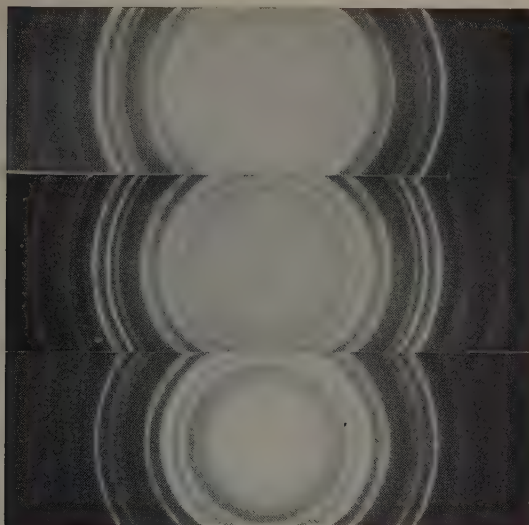


Abb. 3. Elektronenbeugungsaufnahmen von Filmen auf Eisen

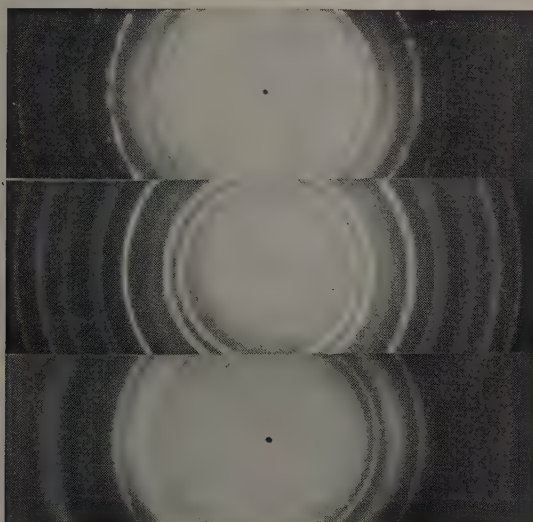


Abb. 4. Elektronenbeugungsaufnahmen von Filmen auf Kupfer

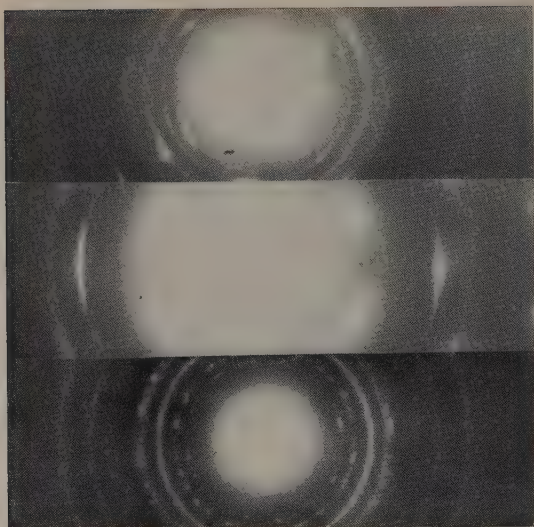


Abb. 5. Elektronenbeugungsaufnahmen von Filmen auf Silber

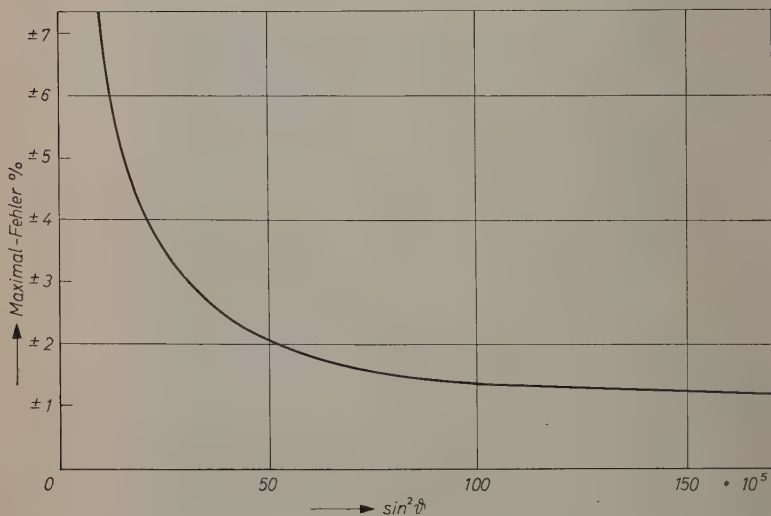


Abb. 6. Zuordnungsgenauigkeit von Elektronenbeugungen

Testaufnahmen mit Präparaten von bekannten Gitterkonstanten konnten die auftretenden maximalen Abweichungen festgestellt werden¹¹. In Abb. 6 sind die maximal vorkommenden prozentualen Abweichungen vom theoretischen $\sin^2\vartheta$ -Wert in Abhängigkeit von diesem Wert aufgetragen. Die Zuordnung der Interferenzen erfolgte stets nur innerhalb der so ermittelten Grenzen.

4. Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchungen

Zur Auswertung der Beugungsaufnahmen wurden die Interferenzen der in den Kathodenfilmen möglicherweise vorkommenden Substanzen auf Grund der in der Literatur aufscheinenden Daten berechnet. Selbstverständlich kann in der Regel aus einem bestimmten dem Ursprung nach unbekannten Beugungsbild nicht von vornherein mit absoluter Sicherheit auf eine ganz bestimmte zuzuordnende Substanz geschlossen werden, doch bestehen im vorliegenden Falle nur so beschränkte Auswahlmöglichkeiten und die Zahl der überhaupt möglichen beugenden Substanzen ist so gering, daß eine eindeutige Indizierung ohne weiteres möglich ist. Vor allem handelt es sich nur darum, festzustellen, ob das Kathodenmetall in irgendeiner Form am Aufbau des Filmes beteiligt ist und da andere Substanzen, die dieselben Beugungsbilder geben könnten, gar nicht vorhanden sein können, ist die Sicherheit der Methode gewährleistet. Zur Kontrolle wurden Beugungsaufnahmen an Pulverpräparaten aus Oxyden aller in Frage kommenden Metalle vorgenommen, ferner an verschiedenen gefällten Metallchromaten, welche letztere jedoch (nach vorheriger Umwandlung im energiereichen Elektronenstrahl) stets nur Oxydinterferenzen zeigten.

Die in Frage kommenden Substanzen sind mit zugehörigen Daten in Tab. 1 zusammengestellt. In den Tab. 2 bis 6 sind für die Metalle Chrom, Nickel, Eisen, Kupfer, Silber jeweils in Spalte 1 die gemessenen Werte von $10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ aufgetragen, in den weiteren Spalten die entsprechenden berechneten Werte der als Bestandteile des Films in Frage kommenden Metalle bzw. Oxyde mit den zugehörigen Indizes. Die Tabellen bringen nur einen Teil der tatsächlich gemessenen Werte. Die höheren Werte (etwa oberhalb $10^5 \cdot \sin^2 \vartheta = 100$), welche sich vor allem auf Netzebenen mit höheren Indizes beziehen und die weniger charakteristisch sind, konnten weggelassen werden, da sie nichts zusätzlich Neues bringen.

¹¹ Siehe R. WEINER und C. SCHIELE, *Naturwissenschaften* **47** (1960) 221.

Tabelle 1. Mögliche Bestandteile von Kathodenfilmen

Substanz	Raumgr.	Gitterk.	Bemerkungen
$\alpha\text{-Cr}$	O_h^9	$a = 2,878$	nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (1)
Cr_2O_3	D_{3d}^6	$a = 5,35$ $\alpha = 54^\circ 58'$	$a:c = 1,3682$ nach ABEGG (2)
$\beta\text{-Ni}$	O_h^5	$a = 3,517$	nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (1)
NiO	O_h^5	$a = 4,172$	nach PFISTERER, POLITYCKI und FUCHS (3) wurden Interferenzen höherer Nickeloxyde nie beobachtet
$\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	O_h^7	$a = 8,31$	zur Auswertung nicht geeignet
$\alpha\text{-Fe}$	O_h^9	$a = 2,861$	nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (1) über 906°C als $\gamma\text{-Fe}$ (O_h^5) vorliegend
FeO	O_h^5	$a = 4,294$	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	D_{3d}^6	$a = 5,42$ $\alpha = 55^\circ 17'$	nach A. F. HOLLEMAN (4) nach Temperaturen über 300° immer vorliegend, $a:c = 1,3655$ nach ABEGG (5)
Fe_3O_4	O_h^7	$a = 8,35$	zur Auswertung nicht geeignet
$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	O_h^7	$a = 8,35$	zur Auswertung nicht geeignet
Cu	O_h^5	$a = 3,608$	nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (1)
Cu_2O	O_h^4	$a = 4,26$	
CuO	C_{2h}^6	$a = 4,66$ $b = 3,40$ $c = 5,09$ $\alpha = 99^\circ 30'$	nach C. STARR (6) ist das Fehlen der CuO -Interferenzen auf Grund eines von ihm veröffentlichten Druck-Temperatur-diagrammes leicht erklärlich
$\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	O_h^7	$a = 8,35$	zur Auswertung nicht geeignet
Ag	O_h^5	$a = 4,077$	nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (1)
Ag_2O	O_h^4	$a = 4,72$	

(1) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, Tl. 4, Berlin 1955.

(2) R. ABEGG, Handbuch d. anorg. Chemie, Leipzig 1921

(3) H. PFISTERER, A. POLITYCKI und E. FUCHS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 257.

(4) A. F. HOLLEMAN, Anorganische Chemie, Berlin 1945.

(5) R. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, Leipzig 1935.

(6) C. STARR, Physics **7** (1936) 15.

Gemäß Tab. 2 enthalten die auf einer Chromkathode entstehenden Filme nach der oben erwähnten Veränderung im Strahlstrom α -Cr und Cr_2O_3 . Tab. 3 gibt als Bestandteile für Filme auf Nickelkathoden β -Ni, NiO, NiO \cdot Cr_2O_3 und Cr_2O_3 . Nach Tab. 4 besteht der Film auf Eisenkathoden aus α -Fe, FeO, FeO \cdot Cr_2O_3 oder Fe_3O_4 , α -Fe $_2$ O $_3$ und

Tabelle 2. Elektronenbeugungsaufnahmen von Filmen auf Chrom

$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ gemessen	$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet		$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ gemessen	$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	
	α -Cr	Cr_2O_3		α -Cr	Cr_2O_3
6,5		6,1 (110)	54,2		54,8 (330)
9,5			55,0		
10,3	10,5 (110)		55,6		57,6 (421)
11,5			61,2		
17,7			62,3		62,1 (333)
18,0		18,3 (300)	63,0	63,1 (222)	
19,2			64,2		
20,5			72,4		
21,5	21,1 (200)		73,5	73,7 (321)	73,1 (600)
22,0			75,0		
23,8		24,4 (220)	77,1		
25,2			78,0		78,4 (432)
26,8			78,5		
27,3			80,5		79,2 (520)
30,7			84,0	84,2 (400)	
31,5	31,6 (211)		85,5		
32,8			86,2		87,4 (611)
33,7			88,5		
40,0			89,0		
41,7		41,9 (322)	94,5	94,7 (330) (411)	
42,5	42,1 (220)	42,4 (410)	95,2		
43,7			96,0		97,4 (440)
51,5			98,5		
52,8	52,6 (310)		100,3		100,3 (531)

Cr_2O_3 . Tab. 5 ergibt für Kupferkathoden Cu, Cu $_2$ O, Cu $_2$ O \cdot Cr_2O_3 und Cr_2O_3 . Schließlich gibt noch Tab. 6 als Filmbestandteile an Silberkathoden Ag, Ag $_2$ O und Cr_2O_3 . Diese Ergebnisse beweisen eindeutig, daß bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure sowohl das Kathodenmetall, wie dessen Oxyde neben Chromoxyd bzw. Mischoxyden am Aufbau des kathodisch entstehenden Filmes beteiligt sind.

Tabelle 3. *Elektronenbeugungsaufnahmen von Filmen auf Nickel*

$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ gemessen	$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet			
	$\beta\text{-Ni}$	NiO	$\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	Cr_2O_3
8,5	7,0 (110)	7,5 (111)	6,9 (311)	6,1 (110)
10,2	10,6 (111)	10,7 (200)	7,6 (222)	
15,3	14,1 (200)		10,1 (400)	
16,5			15,1 (422)	
17,5			17,0 (333)	
20,3		20,0 (220)	20,2 (440)	18,3 (300)
21,0				
22,0			22,1 (531)	
22,5		22,5 (300)	22,7 (442)	
24,8		25,0 (310)	25,2 (600)	
26,0				24,4 (220)
27,5		27,5 (311)	27,1 (533)	26,5 (311)
28,7	28,2 (220)		27,8 (622)	
30,0		30,0 (222)		
30,5			30,3 (444)	
31,5	31,7 (300)			
32,3			32,1 (551)	
36,0	35,2 (310)		32,8 (711)	
37,8			32,8 (640)	
39,0	38,8 (311)		35,3 (642)	
39,8			36,6 (730)	
40,5		40,1 (400)	37,2 (553)	
41,2			37,2 (731)	
42,3	42,3 (222)			41,9 (322)
42,8			42,9 (644)	42,4 (410)
46,7		47,6 (331)	42,9 (820)	
48,8			45,4 (822)	
50,0		50,1 (420)	45,4 (660)	
54,8				54,8 (330)
56,0	56,4 (400)			
56,5				57,6 (421)
59,2				
60,0		60,1 (422)		
60,5				62,1 (333)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ gemessen	$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet			
	$\beta\text{-Ni}$	NiO	$\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	Cr_2O_3
65,5				
66,3	66,9 (331)			
69,5		67,6 (333) (511)		
70,0				
70,7	70,5 (420)			
71,5				
73,5				73,1 (600)
74,5				
75,3				
80,0		80,1 (440)		78,4 (432)
80,8				79,2 (520)
83,6				
84,5	84,5 (422)			
85,2				
87,0		87,6 (531)		87,4 (611)
88,3				
89,7		90,1 (442) (600)		

Wahrscheinlich liegen diese Stoffe in hydratisierter Form vor. Dafür sprechen auch Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse¹².

Diese Filme waren lange Zeit hindurch nur durch indirekte Methoden nachweisbar; vor allem zwang der Verlauf der Stromdichte-Kathodenpotential-Kurven dazu, ihre Existenz anzunehmen. Durch elektronenmikroskopische Beobachtung gelang ihre unmittelbare Sichtbarmachung und nunmehr durch Beugungsaufnahmen die Ermittlung ihrer chemischen Zusammensetzung. Die bisherigen elektronenmikroskopischen Beobachtungen an Kathodenfilmen und ihre im Elektronenstrahl festgestellten Umwandlungen erschweren die Vorstellung, daß den Kathodenfilmen in jedem Falle echte Halbleitereigenschaften zuzuschreiben seien, dagegen besteht sehr wohl die Möglichkeit, daß sie als Ionenaustauscher wirksam sind. Während die Äste der Stromdichte-Kathodenpotential-Kurven meist verschiedenen Oxydationsstufen der Chromsäure zugeschrieben und die Filme als

¹² Strukturberichte 1—7 der Z. Kristallogr.

Tabelle 4. Elektronenbeugungsaufnahmen von Filmen auf Eisen

$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ gemessen	$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet				
	$\alpha\text{-Fe}$	FeO	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cr_2O_3
7,4		7,1 (111)	6,9 (311)		
10,0	10,6 (110)	9,4 (200)	7,5 (222)		
11,4			10,0 (400)		
15,3			15,0 (422)		
16,5			16,9 (333)		
			(511)		
18,4		18,9 (220)		17,8 (300)	18,3 (300)
19,3					
20,6			20,0 (440)		
21,7	21,3 (220)	21,3 (300)	21,9 (531)		
			(442)		
22,7			22,5 (600)		
23,0					
23,8		23,6 (310)		23,7 (220)	24,4 (220)
23,5			25,0 (620)		
26,7		26,0 (311)	26,9 (533)	25,9 (311)	26,5 (311)
27,8			27,5 (622)		
29,2		28,4 (222)	30,0 (444)		
31,0					
31,5	31,9 (211)		31,9 (551)		
			(711)		
32,7			32,5 (640)		
36,2			35,0 (642)		
36,8			36,3 (730)		
38,5		37,8 (400)	36,9 (553)		
			(731)		
40,5				40,8 (322)	41,9 (322)
41,2					
42,0	42,6 (220)			41,5 (410)	42,4 (410)
43,3					
44,5		44,9 (331)			
45,3					
47,0		47,3 (420)			
48,0					
51,8					
52,8					
53,5	53,2 (310)			53,4 (330)	
54,5					54,8 (330)
56,0		56,7 (422)		56,2 (421)	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ gemessen	$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet				
	$\alpha\text{-Fe}$	FeO	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cr_2O_3
58,2					57,6 (421)
59,0					
60,3				60,5 (333)	
61,5					
63,0					62,1 (333)
64,0	63,9 (222)	63,8 (333) (511)			
65,3					
70,5				71,2 (600)	
72,0					
73,5					73,1 (600)
75,0	74,5 (321)	75,6 (440)			
76,8				76,4 (432)	
78,0				77,1 (520)	78,4 (432)
78,5					79,2 (520)
80,7					
82,5		82,7 (531)			
86,0	85,2 (400)	85,1 (442) (600)		85,8 (611)	
87,3					87,4 (611)

reine Reduktionsprodukte dieser Säure, Chromi-Chromate, angesprochen werden, kam WEINER 1936 zu der Folgerung, daß die Reduktionspotentiale maßgeblich durch das Potential des Kathodenmetalles bestimmt werden und daß somit die unmittelbare Mitwirkung des Kathodenmetalles am Reduktionsvorgang, die sich in einer katalytischen Beeinflussung auswirkt, unbedingt anzunehmen sei, wie eingangs erwähnt wurde. Dabei wurde vor allem ein ständiges Reaktionsspiel zwischen dem Kathodenmetall und seinen Ionen einerseits und Chromsäure andererseits angenommen. In diesem Falle muß jedoch unbedingt das Kathodenmetall in dem sich an der Kathode ausbildenden Film nachzuweisen sein, was mit den vorliegenden Untersuchungen gelungen ist. Interessant ist vor allem auch die Anwesenheit des elementaren Kathodenmetalles im Film. Daß es nicht rein mechanisch von der Kathode her in den Film gelangt sein kann, wurde durch

Tabelle 5. *Elektronenbeugungsaufnahmen von Filmen auf Kupfer*

$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ gemessen	$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet			
	<i>Cu</i>	<i>Cu₂O</i>	<i>Cu₂O</i> · <i>Cr₂O₃</i>	<i>Cr₂O₃</i>
7,0	10,0 (111)	7,2 (111)	6,9 (311)	6,1 (110)
15,0	13,4 (200)	9,6 (200)	7,5 (222)	
16,5			10,0 (400)	
19,0			15,0 (422)	
20,2		19,2 (220)	16,9 (333) (511)	18,3 (300)
21,5		21,6 (300)	20,0 (440)	
22,0			21,9 (531)	
23,5			22,5 (442) (600)	
24,0		24,0 (310)	25,0 (620)	24,4 (220)
26,0	26,8 (220)	26,4 (311)	26,9 (533)	26,5 (311)
27,5			27,5 (622)	
28,6		28,8 (222)		
29,1				
30,0	30,1 (300)		30,0 (444)	
30,5			31,9 (551) (711)	
33,0	33,5 (310)		32,5 (640)	
34,6			35,0 (642)	
35,7			36,3 (730)	
37,0	36,8 (311)		36,9 (553) (731)	
38,8		38,5 (400)		
40,0				
40,5	40,2 (222)			
42,0				41,9 (332)
43,0				42,4 (410)
44,5				
46,2		45,6 (331)		
49,5		48,0 (420)		
52,7				

Tabelle 5 (Fortsetzung)

$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ gemessen	$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet			
	<i>Cu</i>	<i>Cu₂O</i>	<i>Cu₂O</i> · <i>Cr₂O₃</i>	<i>Cr₂O₃</i>
53,5	53,6 (400)			
55,3				54,8 (330)
56,0		57,6 (422)		57,6 (421)
58,4				
60,2				
61,5				
62,5				62,1 (333)
65,0	63,6 (331)	65,0 (333) (511)		
68,1	67,0 (420)			
73,3				73,1 (600)
78,5		77,0 (440)		78,4 (432)
81,0	80,4 (422)			79,2 (520)

entsprechende Blindversuche erwiesen. Die Reduktion der Oxyde zum Metall im Elektronenmikroskop ist wohl möglich, jedoch in manchen Fällen sehr unwahrscheinlich. Bei Kontrolluntersuchungen an gefällten Metallechromaten, die wie die Kathodenfilme erst eine Umwandlung im Strahlstrom erleiden mußten, ehe klar definierte Beugungen auftraten, wurden zum Unterschied von Kathodenfilmen keine Beugungsringe gefunden, die dem elementaren Metall zuzuordnen gewesen wären. Das Fehlen von metallischem Eisen kann auf dessen Reaktion mit Fe_2O_3 zu FeO zurückzuführen sein. Die Erklärung für das Auftreten der freien Metalle im Kathodenfilm kann somit sehr wohl in der Mitbeteiligung der Metallkationen am Reaktionsmechanismus gesucht werden. Die ständige Anwesenheit von Verbindungen des Kathodenmetalles muß, wie später gezeigt wird, notwendig zu der Folgerung führen, daß das Kathodenmetall auch tatsächlich am Reduktionsmechanismus der Chromsäure beteiligt ist und in jedem Falle ist diese Anwesenheit eine unerläßliche Voraussetzung für letztere Annahme. Zwingend wird der Schluß auf die Mitbeteiligung des Kathodenmetalles durch die experimentell festgestellte Abhängigkeit der Reduktionspotentiale der Chromsäure vom angewandten Kathodenmetall und von

Tabelle 6. *Elektronenbeugungsaufnahmen von Filmen auf Silber*

$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ gemessen	$10^5 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet		
	<i>Ag</i>	<i>Ag₂O</i>	<i>Cr₂O₃</i>
7,5	7,9 (111)	7,8 (200)	6,1 (110)
10,0	10,5 (200)		
14,5			
15,0		15,6 (220)	
17,5		17,6 (300)	
18,5			18,3 (300)
20,1		19,6 (310)	
21,0	21,0 (220)	21,5 (311)	
22,5			
24,5	23,6 (300)	23,5 (222)	24,4 (220)
27,2	26,2 (310)		26,5 (311)
29,0	28,8 (311)		
30,3			
31,5	31,5 (222)	31,3 (400)	
32,4			
37,2		37,2 (331)	
38,5			
39,8		39,1 (420)	
41,0			41,9 (322)
42,5	42,0 (400)		42,4 (410)
43,0			
46,5		46,9 (422)	
50,0	49,8 (331)		
53,0	52,4 (420)	52,8 (333) (511)	
54,7			54,8 (330)
59,7			57,6 (421)
60,5			
62,5	62,9 (422)	62,6 (440)	62,1 (333)
63,6			
67,5			
68,5		68,5 (531)	
69,7	70,8 (333) (511)	70,4 (442) (600)	73,1 (600)
78,0		78,2 (620)	78,4 (432)
79,8			79,2 (520)

dessen Vorbehandlung. Auch die bei der technischen Verchromung allgemein bekannte Tatsache, daß z. B. sogenanntes passives Nickel sich nicht ohne weiteres verchromen läßt, findet damit ihre Erklärung.

Schlußfolgerungen

Die bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure an der Kathode auftretenden festen Filme, als deren Bestandteile Reduktionsprodukte der Chromsäure, Chromi-Chromate, angenommen wurden, konnten bisher stets nur indirekt nachgewiesen werden. Den Verfassern gelang es, die Filme durch entsprechende Präparation von der Kathode abzuheben und im Elektronenmikroskop sichtbar zu machen. Ihre Dicke ergab sich größenordnungsmäßig zu etwa 100 bis 1000 Å.

Durch Elektronenbeugungsaufnahmen in sehr großer Zahl konnte nachgewiesen werden, daß diese Filme in allen Fällen nicht nur aus Reduktionsprodukten der Chromsäure bestehen, sondern daß auch das Kathodenmetall als Metall oder Oxyd am Aufbau beteiligt ist. Mit dieser Feststellung gewinnen die Vorstellungen von R. WEINER³, wonach das Kathodenmetall beim Reduktionsmechanismus der Chromsäure wesentlich mitspielt, indem die steilen Äste der Stromdichte-Kathodenpotential-Kurven beim elektrolytischen Reduktionsvorgang teilweise reinen Metallpotentialen zuzuschreiben seien und wonach die Mitbeteiligung des Kathodenmetalles eine katalytische Beeinflussung des Reduktionsvorganges bewirkt, eine starke Stütze.

Die katalytische Wirkung des Kathodenmetalles kann sich auf Grund der Potentialverhältnisse wohl nur auf den Reduktionsschritt vom sechswertigen zum dreiwertigen Chrom erstrecken. Sie könnte sich entweder in Poren des Films oder an der Oberfläche eines dichten Filmes abspielen. Ferner ist anzunehmen, daß in einem Kathodenfilm, der neben Verbindungen des dreiwertigen Chroms auch solche wesentlich edlerer Metalle enthält, zuerst Reduktion der edleren Metalle stattfinden wird, wodurch sich deren potentialbestimmende Wirkung ergibt. Erst wenn zufolge Verarmung an edleren Ionen eine entsprechende Potentialverschiebung eingetreten ist, kann eine Reduktion der niederen Chromoxyde an der der Kathode zugekehrten Seite des Films angenommen werden, wie dies z. B. durch M. KÄPPEL und H. GERISCHER¹³ geschieht. Die Tatsache jedoch, daß das Kathodenmetall

¹³ M. KÄPPEL und H. GERISCHER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 235.

stets im festen Film nachgewiesen werden kann, zwingt zu der Annahme, daß das kathodisch entladene Metall laufend wieder zu Ionen oxydiert wird, was nur durch Reaktion mit der Chromsäure geschehen kann. Deshalb ist eine ständige Berührung von Chromsäure und Kathodenmetall anzunehmen. Dies kann zwanglos durch das Vorhandensein von Poren im Kathodenfilm zufolge der die Auflösung des Films katalysierenden Wirkung der Fremdanionen geschehen, zumal die Porigkeit der Filme im Elektronenmikroskop unmittelbar beobachtet werden konnte. Es können aber auch Ionenaustauschvorgänge innerhalb eines eventuell dichten oder nur äußerst feinporigen Filmes hierbei eine wesentliche Rolle spielen und für die ständige Nachlieferung der Chromationen zur Reaktion mit dem Kathodenmetall verantwortlich sein.

Die Essigsäure-Katalyse der Diazotierung von Anilin

Von

F. SEEL und W. HUFNAGEL

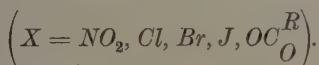
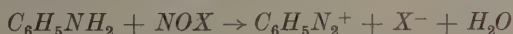
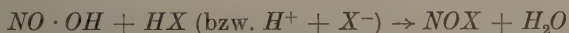
Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. Mai 1960)

Der zeitliche Ablauf der Diazotierung von Anilin in Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen läßt sich mit der Annahme erklären, daß die Umsetzung unter diesen Bedingungen als gegabelte Reaktion einerseits über das Stickoxydkation (Nitrosylien) und Distickstofftrioxyd, andererseits über Nitrosylazetat (Acetylnitrit) und Distickstofftrioxyd verläuft. Geschwindigkeitsbestimmend sind je nach den Konzentrations- und Aziditätsverhältnissen die Bildungsgeschwindigkeit des NO^+ -Ions und des Anhydrids der salpetrigen Säure, oder des Nitrosylazetats und die Azetat-katalysierte Bildung von Distickstofftrioxyd aus salpetriger Säure. Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten wurden zunächst für $0^\circ C$ bestimmt. Aus Versuchen bei höheren Temperaturen ergab sich, daß die Aktivierungsenthalpie der Bildung des Nitrosylazetats aus salpetriger Säure und Essigsäure etwa 12 kcal/Mol ist.

Durch reaktionskinetische Untersuchungen, welche H. SCHMID seit 1936 und C. K. INGOLD seit 1948 mit ihren Schülern ausgeführt haben, ist bekannt geworden, daß die Diazotierung des Anilins von Startreaktionen eingeleitet wird, durch welche die salpetrige Säure zunächst in ihre Säureanhydride (N_2O_3 , $NOCl$, $NOBr$, NOJ , $NO \cdot O \cdot CO \cdot R$) umgewandelt wird¹:



¹ Vgl. die zusammenfassenden Berichte von H. SCHMID, Chemiker-Ztg. 78 (1954) 565, 683; C. K. INGOLD, Bull. Soc. chim. France, Documentat. (5) 19 (1952) 667; E. D. HUGHES, C. K. INGOLD and J. H. RIDD, J. chem. Soc. [London] 1958, 58, 88, und die darin angegebene Literatur.

SEEL und Mitarbeiter² konnten zeigen, daß sich die salpetrige Säure ebenso bei ihren rein anorganischen Umsetzungen verhält. Die Diazotierungsreaktion läßt sich sogar so ausführen, daß ihr zeitlicher Ablauf ausschließlich durch die Geschwindigkeit der Primärreaktion bestimmt wird¹. Auf diese Weise kann aus der Kinetik der Diazotierungsreaktion auch der Anorganiker wichtige Informationen über das Verhalten der salpetrigen Säure bekommen.

Im Hinblick auf die *Essigsäure-Katalyse*, welche wir bei der Autoxydation der salpetrigen Säure sowie ihren Umsetzungen mit Azid, Amidosulfonat und Hydroxylaminmonosulfonat beobachtet hatten², interessierte uns die Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit des *Nitrosylacetats* (Acetylnitrits), $ONO \cdot CO \cdot CH_3$, aus der Kinetik der Diazotierung von Aniliniumnitrat in Essigsäure–Azetat-gepufferten wäßrigen Lösungen.

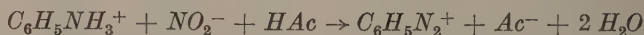
Kurz nach Beginn dieser Untersuchungen wurde uns bekannt, daß HUGHES und RIDD für die Geschwindigkeit der Anilindiazotierung in Essigsäure-Pufferlösungen das Gesetz

$$dc_{C_6H_5N_2^+}/dt = (0,78 c_{HNO_2}^2 + 38 c_{HNO_2}^2 \cdot c_{Ac^-}) \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$$

$$(Ac^- = CH_3COO^-)$$

gefunden hatten³. Da wir aber bereits damals Hinweise dafür hatten, daß die Ordnung der salpetrigen Säure bei genügend hoher Nitrit-Konzentration *eins* wird, setzten wir unsere Untersuchungen bei weitester Variation der Konzentrationsverhältnisse fort.

In Tab.1 sind zunächst die gewählten Konzentrationen von Natriumnitrit, Essigsäure und Natriumazetat, sowie Angaben hinsichtlich der Bildungsgeschwindigkeit des Diazoniumions zusammengestellt. Die Konzentrationswerte des eingesetzten Aniliniumnitrats waren stets 0,5 mMol/l, d. h. so klein, daß die Änderung der Azidität durch den Stoffumsatz



vernachlässigt werden konnte. Schließlich enthielten die Lösungen soviel Natriumnitrat, daß die Ionenstärke 0,12 war. (Die Bildungsgeschwindigkeit von N_2O_4 aus HNO_2 , H^+ und NO_3^- ist gegenüber der

² F. SEEL, R. WÖLFLE und G. ZWARG, Z. Naturforsch. (b) 13 (1958) 136, unveröffentlichte Untersuchungen mit H. PAUSCHMANN, R. WINKLER und R. WÖLFLE.

³ E. D. HUGHES and J. R. RIDD, J. chem. Soc. [London] 1958, 70.

Tabelle 1. *Geschwindigkeit der Diazotierung einer Essigsäure—Acetat-gepufferten 0,9005 m Lösung von Aniliniumnitrat bei 0°C unter verschiedenen Konzentrationenverhältnissen ($\mu = 0,12$)*

Vers.- Nr.	Ausgangskonzentration in mMol/l			c_{HNO_3} mMol/l	$1/q^2$	$10^3 v$	$10^3 v$ $q^2 c_{NO_3^-}$	pH
	NaNO ₂	NaAc	HAc					
1	0,5	100	100	0,025	1,00	0,80	1,69	
2	1	100	100	0,05	1,00	2,23	2,45	
3	1,5	100	100	0,075	1,00	4,28	3,01	
4	2	100	100	0,1	1,00	6,67	3,52	
5	2,5	100	50	0,063	4,00	2,64	4,33	
6	5	25	12,5	0,125	4,12	2,50	2,11	
7	5	50	25	0,125	4,06	4,20	3,50	
8	5	75	37,5	0,125	4,04	5,57	4,61	
9	5	100	50	0,125	4,03	7,00	5,78	
10	10	25	12,5	0,25	4,25	7,14	3,12	
11	10	50	25	0,25	4,12	11,16	4,71	
12	10	75	37,5	0,25	4,10	14,9	6,25	
13	10	100	25	0,125	16,2	4,85	7,94	5,23
14	10	100	50	0,25	4,07	18,7	7,78	4,95
15	10	100	75	0,375	1,82	40,3	7,60	4,78
16	10	100	100	0,5	1,01	69,4	7,42	4,67
17	15	25	12,5	0,375	4,38	13,4	4,00	
18	15	50	25	0,375	4,21	20,0	5,75	
19	15	75	37,5	0,375	4,14	26,2	7,37	
20	15	100	50	0,375	4,12	31,2	8,73	
21	20	25	12,5	0,46	4,47	20,2	4,60	
22	20	50	25	0,47	4,25	29,4	6,39	
23	20	75	37,5	0,48	4,17	38,5	8,21	
24	20	100	50	0,49	4,12	46,3	9,77	
25	30	20	10	0,66	4,98	29,8	5,07	
26	30	40	20	0,69	4,48	43,9	6,75	
27	30	60	30	0,71	4,33	53,0	7,86	
28	40	20	10	0,86	5,33	43,6	5,95	
29	40	40	20	0,91	4,65	61,7	7,35	
30	40	60	30	0,92	4,43	78,1	8,87	
31	60	20	10	1,22	6,02	71,8	7,37	
32	60	40	20	1,33	4,98	100	8,51	
33	60	60	30	1,37	4,65	130	10,4	
34	80	20	10	1,54	6,77	102	8,82	
35	80	40	20	1,72	5,34	152	10,4	

anderen nicht salzartigen Anhydride der salpetrigen Säure sehr klein⁴, so daß angenommen werden kann, daß die Nitration die Diazotierung nicht katalysiert.) Die Reaktionstemperatur war bei den meisten Versuchen 0°C.

Einige typische Umsatz-Zeit-Kurven sind in dem Diagramm 1 dargestellt. Sie bringen anschaulich zum Ausdruck, daß die Umsetzungen in bezug auf Anilin nach „nullter Ordnung“ verliefen. Die Versuchsreihe 13 bis 16 ergab, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei

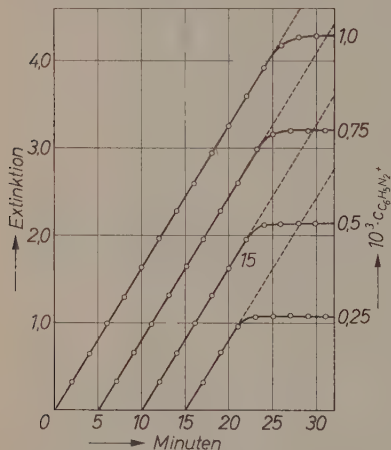


Abb. 1. Geschwindigkeit der Diazotierung wechselnder Mengen von Aniliniumnitrat in einer Lösung von 0,01 Mol Natriumnitrit, 0,075 Mol Essigsäure, 0,1 Mol Natriumazetat und 0,01 Mol Natriumnitrat pro Liter Wasser bei 0°C

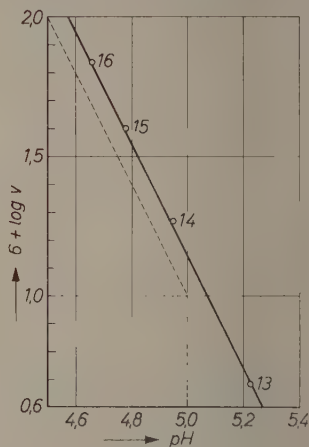


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Anilin-Diazotierung in Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen von der Wasserstoffionenaktivität bei gleichbleibender Nitrit- und Azetatkonzentration

gleich bleibender Nitrit- und Azetatkonzentration proportional dem Quadrat der Wasserstoffionenaktivität war (vgl. Abb. 2). Um den Einfluß der Änderung der Azidität zu kompensieren, dividierten wir deshalb die Reaktionsgeschwindigkeit $dc_{C_6H_5N_2^+}/dt$ ($= v$) zunächst durch das Quadrat des Quotienten c_{HAc}/c_{Ac^-} ($= q$), der innerhalb unseres Konzentrationsbereiches bei konstanter Ionenstärke proportional der Wasserstoffionen-Aktivität bzw. -Konzentration ist (vgl.

⁴ Vgl. F. SEEL, Angew. Chem. 68 (1956) 281 und die dort angegebene Literatur.

Abb.3). Schließlich dividierten wir noch durch $c_{NO_2^-}$, um die Auswirkung der Änderung der Nitritkonzentration zu reduzieren. Die „analytischen“ Konzentrationen des eingesetzten Nitrits, Azetats und der Essigsäure wurden hierbei unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes



zunächst mit der Gleichgewichtskonstante 0,05 in Gleichgewichtskonzentrationen umgerechnet. Die Versuchsansätze waren mit Absicht so gewählt, daß die Gleichgewichtskonzentrationen von NO_2^- , Ac^- und HAc im allgemeinen nicht allzusehr von den analytischen Konzentrationen abwichen. Auf diese Weise konnte sich ein etwaiger Fehler in

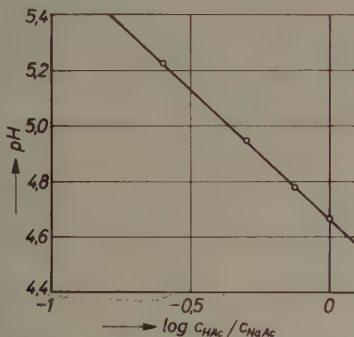


Abb. 3. Abhängigkeit der Wasserstoffionenaktivität vom Verhältnis der Essigsäure- zur Azetatkonzentration bei der Azetatkonzentration 0,1 Mol/l

der Abschätzung des K -Wertes aus den Literaturwerten für die Dissoziationskonstanten der salpetrigen Säure ($3,2$ bzw. $3,5 \cdot 10^{-4}$)^{5,6} und der Essigsäure ($1,65 \cdot 10^{-5}$)⁷ nicht allzusehr auswirken. [Bei den späteren Versuchen 25 bis 35 wurde zur Errechnung der Gleichgewichtskonzentration der salpetrigen Säure (c_{HNO_2}) das kinetisch bestimmte Verhältnis der Dissoziationskonstanten der Essigsäure und salpetrigen Säure 1:18 benützt.] Die Rechnung ergab für die Konzentration der freien salpetrigen Säure Werte, aus denen zu ersehen war, daß deren Disproportionierung und Autoxydation unter den Versuchsbedingungen außerordentlich langsam ablaufen⁸.

⁵ A. KLEMENC und E. HAYEK, Mh. Chem. **53/54** (1929) 407.

⁶ H. SCHMID, R. MARCHGRABER und F. DUNKEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chemie **43** (1937) 337.

⁷ H. S. HARNED and R. W. EHLERS, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1335.

⁸ Vgl. E. D. HUGHES, C. K. INGOLD and J. H. RIDD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 62.

In Abb. 4 ist der Zusammenhang zwischen den errechneten Quotienten $v/q^2 \cdot c_{NO_2^-}$ und der Azetatkonzentration für verschiedene Werte der Nitritkonzentration graphisch dargestellt. Wir sahen hieraus, daß das vollständige Geschwindigkeitsgesetz der Anilindiazotierung in Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen die Form

$$v = (F + G c_{Ac^-}) c_{NO_2^-} \left(\frac{c_{HAc}}{c_{Ac^-}} \right)^2$$

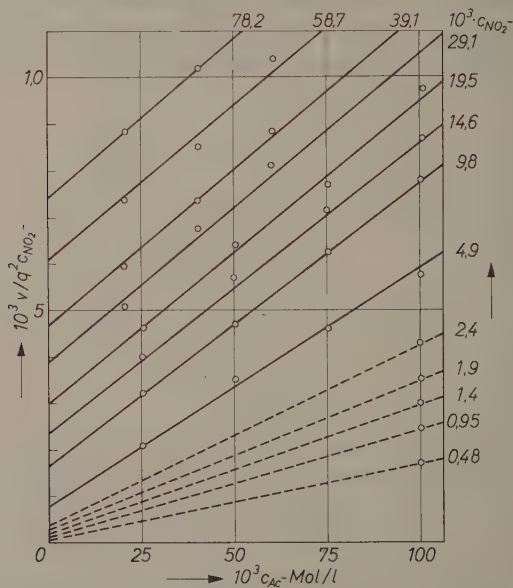


Abb. 4. Geschwindigkeit der Anilin-Diazotierung in Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen bei veränderten Versuchsbedingungen (vgl. Tab. 1)

haben muß, wobei F und G wiederum als Funktionen von $c_{NO_2^-}$ zu betrachten sind. Aus Abb. 5 wird deutlich, daß bei Erhöhung der Nitritkonzentration die Ordinatenabschnitte F langsam und die Neigungen G der Geraden des Diagramms 4 rasch einem Grenzwert zustreben. Offensichtlich gilt bei hoher Nitritkonzentration für die Reaktion ein Grenzgesetz, das sich von der Beziehung, welche HUGHES und RIDD gefunden haben, dadurch unterscheidet, daß die salpetrige Säure in *erster* Ordnung auftritt (c_{HNO_2} ist im Existenzbereich des Nitritions proportional $c_{NO_2^-} \cdot a_H$). Das Geschwindigkeitsgesetz, das

sowohl für niedrige als auch für mittlere bzw. hohe Werte der Nitritkonzentration gilt, ergab sich durch Auftragen der reziproken Werte der Ordinatenabschnitte und Richtungskoeffizienten der Geraden des

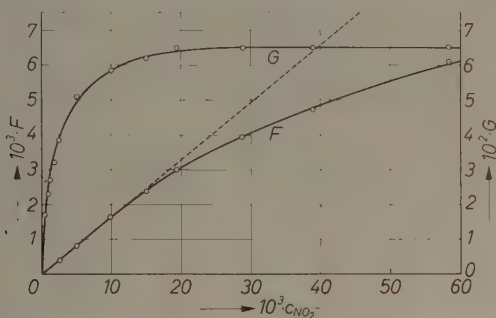


Abb. 5. Werte der Funktionen F und G bei verschiedener Nitritkonzentration

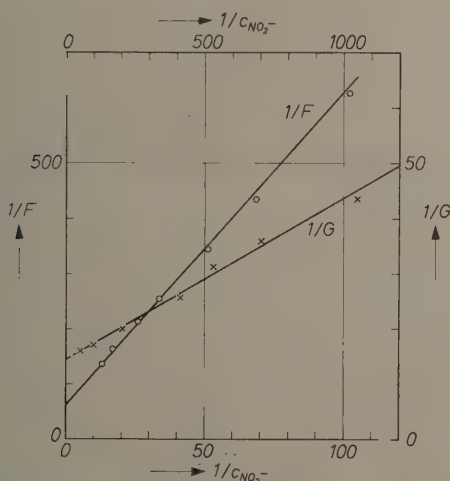


Abb. 6. Abhängigkeit der Funktionen $1/F$ und $1/G$ von der reziproken Nitritkonzentration

Diagrammes 4 gegen $1/c_{NO_2^-}$. Hierbei entstanden nämlich gerade Linien (vgl. Abb. 6), aus welchen auf die Beziehungen

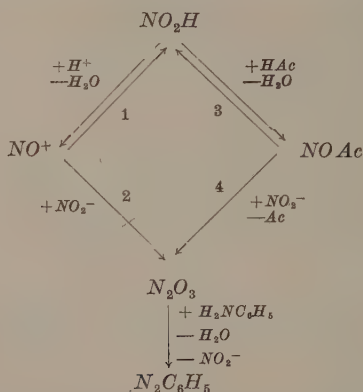
$$\frac{1}{F} = \left(\frac{6,1}{c_{NO_2^-}} + 62 \right) \text{ min} \quad \text{und} \quad \frac{1}{G} = \left(\frac{0,029}{c_{NO_2^-}} + 15,4 \right) \text{ min} \cdot \text{Mol/l}$$

geschlossen werden konnte, die für die Reaktionstemperatur 0°C und $\mu = 0,12$ das vollständige Geschwindigkeitsgesetz

$$v = \left(\frac{1}{6,1 + 62 c_{\text{NO}_2^-}} + \frac{c_{\text{Ac}^-}}{0,029 + 15,4 c_{\text{NO}_2^-}} \right) c_{\text{NO}_2^-} \cdot 2 \cdot \left(\frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}} \right)^2 \text{ Mol/l} \cdot \text{min} \quad (1)$$

ergeben.

Eine überzeugende Interpretierung dieses Gesetzes gibt das Reaktionsschema



in dem ebenso wie in der Arbeit von HUGHES und RIDD angenommen wird, daß ein gegabelter Reaktionsweg über Distickstofftrioxyd und Nitrosylazetat führt. HUGHES, INGOLD und RIDD⁹ nehmen jedoch an, daß die Verzweigung des Reaktionsweges erst nach der Bildung des hydratisierten Stickoxydkations („nitrous acidium ion“) einsetzt, während unsere Untersuchung diese Hypothese eindeutig ausschließt: Die Geschwindigkeit der Diazotierung von Anilin in Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen ist unter den vorliegenden Verhältnissen größer als die Bildungsgeschwindigkeit des NO^+ -Ions. (Es ist auch denkbar, daß Nitrosylazetat auf dem Wege $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{OH}_2^+$; $\text{NO}_2^- + \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{OH}_2^+ \rightarrow \text{ONO} \cdot \text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ gebildet wird¹⁰.)

Mit der Annahme der Stationarität der Konzentrationen von NO^+ und NOAc läßt sich aus dem aufgezeichneten Reaktionsschema leicht das Geschwindigkeitsgesetz

$$dc_{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2}/dt = \left(\frac{k_1 k_2 \cdot c_{\text{NO}_2\text{H}} \cdot c_{\text{H}^+}}{k_{-1} + k_2 \cdot c_{\text{NO}_2^-}} + \frac{k_3 k_4 \cdot c_{\text{NO}_2\text{H}} \cdot c_{\text{HAc}}}{k_{-3} + k_4 \cdot c_{\text{NO}_2^-}} \right) c_{\text{NO}_2^-} \quad (2)$$

⁹ E. D. HUGHES, C. K. INGOLD and J. H. RIDD, J. chem. Soc. [London] 1958, 90.

¹⁰ Vgl. F. SEEL, R. WÖLFLE und G. ZWARG, l. c.

ableiten. (Die Indizes der Geschwindigkeitskonstanten entsprechen der Numerierung der Reaktionsschritte des gegebenen Schemas. Das negative Vorzeichen kennzeichnet „Gegenreaktionen“.) Nimmt man ferner an, daß sich die Protolyse-Gleichgewichte der salpetrigen Säure und der Essigsäure rasch einstellen, so gelten die Beziehungen

$$c_{NO_2H} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{NO_2^-}}{K_0}, \quad c_{AcH} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Ac^-}}{K} \sim c_{H^+} = K \frac{c_{AcH}}{c_{Ac^-}},$$

welche (2) in das experimentell gefundene Geschwindigkeitsgesetz (1) überführen. Hierbei findet man für 0°C und $\mu = 0,12$ die folgenden Beziehungen zwischen Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten:

$$\frac{K_0}{K^2} \cdot \frac{1}{k_1} = 62 \text{ min}$$

$$\frac{K_0}{K^2} \cdot \frac{1}{K_1 k_2} = 6,1 \text{ min} \cdot \text{l/Mol}$$

$$\frac{K_0}{K} \cdot \frac{1}{k_3} = 15,4 \text{ min} \cdot \text{Mol/l}$$

$$\frac{K_0}{K} \cdot \frac{1}{K_3 k_4} = 0,029 \text{ min} \cdot \text{Mol}^2/\text{l}^2.$$

Daraus lassen sich die in Tab. 2 zusammengestellten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von NO^+ , N_2O_3 , $NOAc$ und der Azetat-katalysierten Bildung von N_2O_3 aus salpetriger Säure errechnen. (Die Werte für k_1 , $K_0 K_1 k_2$, k_3 und $K_3 k_4$ sind von der Ionenstärke unabhängig, weil sich bei der Bildung der zugeordneten Stoßkomplexe die Zahl der geladenen Teilchen nicht ändert.)

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der Bildung des Nitrosylions, des Distickstofftrioxyds, Nitrosylazetats und der azetatkatalysierten Bildung von Distickstofftrioxyd aus salpetriger Säure bei 0°C und $\mu = 0,12$ (Einheiten: Mol, l min)

		Literaturwerte		
$10^{-3} k_1$	10,0	11,8 ¹¹ ; 13,9 ¹¹	k_3	1,17
k_2/k_{-1}	10,2		k_4/k_{-3}	530
$10^{-3} K_1 k_2$	102	46,5 ¹¹ ; 46,8 ⁹ ; 48,0 ¹² ; 51,0 ⁹ ; 57,2 ¹³	$K_3 k_4$	620
$K_0 K_1 k_2$	50			

Aus dem Mittelwert der von anderer Seite experimentell bestimmten spezifischen Geschwindigkeit $dc_{NO_2H}/c_{NO_2H}^2 dt = K_0 K_1 k_2$ der Bildung von Distickstofftrioxyd im Existenzbereich der salpetrigen Säure

¹¹ H. SCHMID und A. WOPPMANN, Mh. Chem. **90** (1959) 903.

¹² G. STEDMAN, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2945.

¹³ H. SCHMID und A. WOPPMANN, Mh. Chem. **83** (1952) 346.

und der von uns mittels der Versuche 6 bis 24 gefundenen Konstanten $K_0/K^2K_1k_2$ ergibt sich für das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der salpetrigen Säure und der Essigsäure K_0/K die Zahl 18, die wir als etwas genauer als die aus den Literaturwerten von K_0 und K sich ergebende Verhältniszahl 20 ansehen und deshalb auch der Errechnung der Zahlen der Tab. 2 zugrundegelegt haben.

Für die Dissoziationskonstante der Essigsäure bei 0° und $\mu = 0,12$ setzten wir den Wert $2,9 \cdot 10^{-5}$ ein, der sich aus dem in Abb. 2 aufgezeichneten pH -Diagramm ($pH = 4,665$ für $c_{HAc} = c_{NaAc} = 0,1$ Mol/l) experimentell ergab ($pK_a = 4,54$, $K_a = 2,88 \cdot 10^{-5}$) und auch aus dem Literaturwert für $\mu = 0$ ($pK_a = 4,78$) mit der Beziehung $-\log f_{H^+} = -\log f_{Ac^-} = 0,486\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})$ errechnen ließ ($pK_a = 4,53$, $K_a = 2,95 \cdot 10^{-5}$).

Während sich die erste Geschwindigkeitskonstante des von HUGHES und RIDD angegebenen Geschwindigkeitsgesetzes gut an die übrigen Literaturwerte von $K_0K_1k_2$ anpaßt, steht die zweite $38 \text{ l}^2/\text{Mol}^2 \text{ sec} = 2280 \text{ l}^2/\text{Mol}^2 \text{ min}$ ($= K_0K_3k_4/K$) nicht in Einklang mit dem von uns gefundenen Wert für K_3k_4 ($K_0K_3k_4/K = 11200!$). Es ist dies darin begründet, daß HUGHES und RIDD — ohne dies nachzuprüfen — vermuteten, daß die Azetat-katalysierte Diazotierung von Anilin ebenso wie bei Gegenwart von Phthalat im Bereiche von $c_{NO_2} = \approx 0,01$ in bezug auf Nitrit in beiden Termen des Geschwindigkeitsgesetzes genau nach 2. Ordnung verläuft.

Auch bei dieser Untersuchung bestätigte sich also, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxydkations in wäßrigen Lösungen durchaus mit den klassischen Methoden der Reaktionskinetik gemessen werden kann, entsprechend einer bereits früher von SEEL und SCHWAEBEL¹⁴ sowie ANBAR und TAUBE¹⁵ vertretenen Ansicht, die neuerdings auch von SCHMID und WOPPMANN¹¹ bestätigt — jedoch von der Schule INGOLD¹⁶ bis jetzt bezweifelt worden ist. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß BUNTON und STEDMAN¹⁷ vor kurzem für die Geschwindigkeit des Sauerstoffaustausches der salpetrigen Säure mit Wasser bei 0° das Gesetz $v = 230 c_{NO_2H} \cdot c_{H^+} \text{ Mol/l} \cdot \text{sec}$ gefunden haben, entsprechend einer spezifischen Geschwindigkeit von $13,8 \cdot 10^3 \text{ Mol/l} \cdot \text{min}$. Offensichtlich wird die Geschwindigkeit dieser Reaktion entsprechend der Auffassung von ANBAR und TAUBE tatsächlich durch die Bildungsgeschwindigkeit des (hydratisierten) Stickoxydkations bestimmt.

¹⁴ F. SEEL und R. SCHWAEBEL, Z. anorg. allg. Chem. **274** (1953) 169.

¹⁵ M. ANBAR and H. TAUBE, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 6243.

¹⁶ Vgl. E. D. HUGHES, C. K. INGOLD and J. H. RIDD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 91.

¹⁷ C. A. BUNTON and G. STEDMAN, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3471.

Um der eingangs gestellten Aufgabe völlig gerecht zu werden, bestimmten wir schließlich die *Temperaturabhängigkeit* der Anilindiazotierung in Essigsäure–Azetat-Pufferlösungen unter Bedingungen, bei welchen deren zeitlicher Ablauf vorwiegend durch die Bildungsgeschwindigkeit des Distickstofftrioxyds und Nitrosylazetats beeinflusst wird (vgl. Tab. 3 und Abb. 7). Die beiden Reaktionswege werden unter diesen Umständen bei Erhöhung der Temperatur in praktisch der gleichen Weise beschleunigt; der Temperaturkoeffizient ist für 10° gleich 2,2 (d. h. normal).

Infolge

$$K^2K_1k_2/K_0 = \frac{RT}{Nh} \exp [(2\Delta S + \Delta S_1 + \Delta S_2^* - \Delta S_0)/R \\ - (2\Delta H + \Delta H_1 + \Delta H_2^* - \Delta H_0)/RT]$$

und

$$Kk_3/K_0 = \frac{RT}{Nh} \exp [(\Delta S + \Delta S_3^* - \Delta S_0)/R \\ - (\Delta H + \Delta H_3^* - \Delta H_0)/RT]$$

Tabelle 3. *Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Anilindiazotierung in Essigsäure–Azetat-Pufferlösungen*

(Anfangskonzentrationen: $C_{NaAc} = 25, 50, 75, 100$ mMol/l, $C_{NaNO_2} = 20$ mMol/l, $C_{HAc}/C_{NaAc} = 0,5, \mu = 0,12$)

Temp. °C	C_{NaAc}	10^6v	10^3 $v/q^2c_{NO_2^-}$	$K^2K_1k_2/K_0$ Mol/l · min	Kk_3/K_0 l/Mol · min
0	25	20,2	4,60	0,154	0,065
	50	29,4	6,39		
	75	38,5	8,21		
	100	46,3	9,77		
5	25	31,3	7,14	0,233	0,096
	50	43,1	9,37		
	75	55,6	11,9		
	100	67,6	14,3		
10	25	45,0	10,3	0,341	0,147
	50	64,1	13,9		
	75	81,5	17,4		
	100	101,4	21,4		
15	25	68,3	15,6	0,528	0,208
	50	94,0	20,4		
	75	120,8	25,8		
	100	147	31,0		

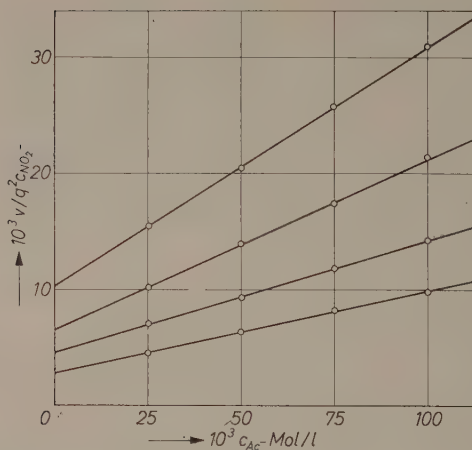


Abb. 7. Zur Temperaturabhängigkeit der Anilin-Diazotierung in Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen (vgl. Tab. 2)

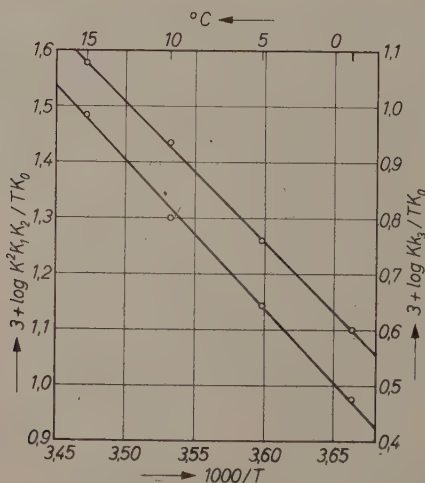


Abb. 8. Zur Bestimmung der thermodynamischen Größen der Anilin-Diazotierung in Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen

lassen sich durch Auftragen von $\log (K^2K_1k_2/TK_0)$ und $\log (Kk_3/TK_0)$ gegen $1/T$ (vgl. Abb. 8) die Beziehungen finden:

$$2\Delta H + \Delta H_1 + \Delta H_2^* - \Delta H_0 = 12,7 \text{ kcal/Mol,}$$

$$\Delta H + \Delta H_3^* - \Delta H_0 = 12,1 \text{ kcal/Mol}$$

$$2\Delta S + \Delta S_1 + \Delta S_2^* - \Delta S_0 = -9,7 \text{ cal/Grad,}$$

$$\Delta S + \Delta S_3^* - \Delta S_0 = -13,9 \text{ cal/Grad.}$$

(Die Symbole ΔH und ΔS bezeichnen die Normalenthalpie- und Normalentropiewerte der Dissoziation von Essigsäure und salpetriger Säure, sowie der durch Zahlenindizes bezeichneten Reaktionen. Aktivierungsenthalpien und -entropien sind gesternt.) Da die Dissoziationseenthalpien schwacher Säuren sehr klein und die zugehörigen Entropiewerte nicht allzu verschieden sind, kann angenommen werden, daß die Aktivierungsenthalpie der Bildung von Nitrosylazetat aus salpetriger Säure und Essigsäure (ΔH_3^*) etwa gleich 12 kcal/Mol und der zugehörige Wert der Aktivierungsentropie negativ ist. (Eine genaue Berechnung von ΔH_3^* und ΔS_3^* ist infolge der Unsicherheit der thermodynamischen Daten der salpetrigen Säure¹⁸ nicht möglich.)

Experimentelles

Die Reaktionslösungen wurden in einer geschlossenen, doppelwandigen Glasapparatur durch Mischen vortemperierter Ausgangslösungen hergestellt, die einerseits Aniliniumnitrat, Essigsäure, Natriumazetat und -nitrat und andererseits Natriumnitrit in der erforderlichen Konzentration enthielten. Je nach der Geschwindigkeit der Umsetzung konnten mittels einer Kolbenpipette in mehr oder minder großen Zeitabschnitten aus der Reaktionslösung Proben von je 10 ml entnommen und rasch mit 25 ml einer Borax-gesättigten Lösung von 17,5 g (0,05 Mol) *R*-Salz (Natrium- β -naphthol-3,6-disulfonat) pro Liter vermischt werden. Hierdurch wurde die Diazotierungsreaktion unterbrochen und das gebildete Diazonium-Salz quantitativ mit dem *R*-Salz gekuppelt. Mit 0,05 molaren Lösungen von Phenol und *R*-Salz

¹⁸ Vgl. F. SEEL und R. SCHWAEBEL, Z. anorg. allg. Chem. **274** (1953) 182.

in 0,5 molarer Natronlauge konnte keine vollständige Kupplung erreicht werden (vgl. Abb. 9). (Möglicherweise wird unter diesen Umständen das Diazoniumion rasch in eine nicht kupplungsfähige Komponente umgelagert¹⁹.) Schließlich wurde mittels eines Zeiss-Spektralphotometers PM Q II die Extinktion der auf 50 ml verdünnten Azofarbstofflösung aus *R*-Salz bei der Wellenlänge 492 m μ (erstes Bandenmaximum des Farbstoffes) und 1 cm Schichtdicke gemessen. Aus den Kurvenzügen, welche beim Auftragen der Extinktionswerte

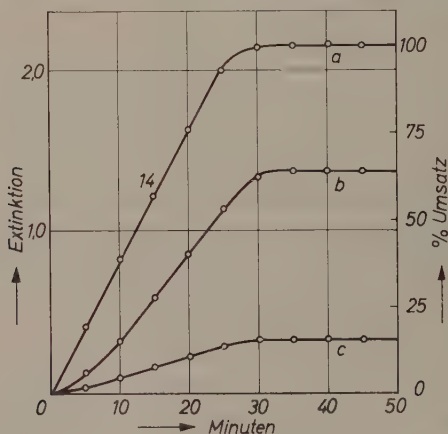


Abb. 9. Zur spektralphotometrischen Bestimmung des Ausmaßes der Anilin-Diazotierung mit Phenol und *R*-Salz in Borax-gesättigter (a) und 0,5 n NaOH-Lösung (b, c)

gegen die Zeit der Probeentnahme erhalten wurden, konnte leicht die Halbwertszeit der Reaktion graphisch interpoliert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden (vgl. Abb. 1).

Die angegebenen *pH*-Werte wurden mittels eines *pH*-Meßgerätes der Fa. L. Pusl, München, Typ 12 (Glaselektrodenkette) ermittelt, das mit NBS-Pufferlösungen nach R. G. BATES²⁰ entsprechend der thermodynamischen *pH*-Skala geeicht worden war.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Forschungsbeihilfen.

¹⁹ Vgl. E. S. LEWIS and H. SUHR, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 1367; H. ZOLLINGER, „Chemie der Azofarbstoffe“, S. 60ff., 140 tt., Basel 1958.

²⁰ R. G. BATES, „Electrometric *pH* Determinations“, 73, New York 1954.

Anmerkung bei der Korrektur: Kurz vor Abschluß dieser Untersuchungen ist uns eine weitere Abhandlung über die Anilindiazotierung in Essigsäure-Azetat-Pufferlösungen von EDWARDS, ABBOT, ELLISON und NYBERG²¹ bekannt geworden, die — wiewohl sie nur orientierender Art ist — unsere Ergebnisse völlig bestätigt. Die darin ausgesprochene Vermutung, daß ein Reaktionsweg mit dem Geschwindigkeitsterm

$$v = k c_{NO_2} c_{H^+}^2 + k' c_{NO_2}^{-2} c_{H^+}^2$$

beschritten wird, gewinnt durch unsere Untersuchungen bei weitester Variation der Versuchsbedingungen wesentlich an Überzeugungskraft.

²¹ J. O. EDWARDS, J. R. ABBOT, H. R. ELLISON and J. NYBERG, J. Phys. Chem. **63** (1959) 359.

Buchbesprechungen

Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. (Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 4.) Von B. HONIGMANN. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1958. XII, 161 Seiten, 80 Abbildungen. Preis DM 26,—.

Verfasser will zeigen, daß das altbekannte, vielfältig interessierende TRACHT-HABITUS-Problem der Kristalle aus dem Studium der *Wachstumsformen* allein nicht verstanden werden kann. Hierzu bedarf es, wie insbesondere STRANSKI und KAISCHEW gezeigt haben, auch der Einbeziehung der *Gleichgewichtsformen*. — Die Durchführung dieser These erfolgt auf der Basis einer konsequenten Anwendung der GIBBSSchen Bedingung der minimalen Oberflächenenergie (CURIE-WULFFscher Satz) auf die idealen, d. h. gleichgewichtsnah gebildeten Wachstumsformen (Trachten) der Kristalle und ihrer Deutung auf der Basis der modernen Molekulartheorie (KOSSEL, STRANSKI und KAISCHEW usw.). Der Verf. beschränkt sich dabei auf einige besonders gut erforschte Kristallarten mit einfacher Struktur (z. B. dichte Kugelpackungen bzw. *NaCl*-Typ). Damit ergeben sich ihm zwei Hauptprobleme: 1. Berechnung der freien Oberflächenenergien und damit der Gleichgewichtsform selber und 2. ihr Vergleich mit Wachstumsformen, die im systematischen bzw. mehr oder weniger zufälligen Wachstumsversuch tatsächlich gefunden wurden. Die Detailbehandlung erfolgt in 6 Kapiteln. — In Kap. I wird der Leser zunächst mit einigen Definitionen und Grundtatsachen bzw. -vorstellungen zum Kristallwachstum wie zum Trachtbegriff bekannt gemacht, darunter insbesondere mit der STRANSKISchen Unterscheidung der kristallographischen Formen nach *G*-, *W*- und *V*-Flächen und mit der „kinematische Theorie“ des Kristallwachstums (A. JOHNSEN). Es folgt ein, abgesehen von der Dampfzüchtung, allerdings sehr skizzenhaftes II. Kapitel über Kristallzüchtung. Kapitel III bis V behandeln die zur Beobachtung und Bestimmung von Wachstums- und Gleichgewichtsformen benutzten Methoden und die mit ihnen an einigen einfachen Gittertypen gewonnenen Ergebnisse (Messung von Wachstumsgeschwindigkeiten, Kugelwachstumsversuche, Einfluß von Fremdzusätzen zur Lösung, experimentelle Bestimmung von Gleichgewichtsformen). Der Rest, das ist rund $\frac{1}{3}$ des Gesamtumfangs, ist der *Molekulartheorie des Kristallwachstums* gewidmet. Dabei wird vernünftigerweise darauf verzichtet, die bereits mehrfach im Schrifttum dargestellte allgemeine Theorie nochmals zu wiederholen, und statt dessen an Hand von Rechenbeispielen gezeigt, wie man in einfachen Fällen die Gleichgewichtsformen nach den Methoden der KOSSEL-STRANSKISchen Schule ermitteln kann. Im einzelnen wird Gelegenheit genommen, die Kinetik des

Flächenwachstums, die möglichen molekularen Mechanismen der TRACHT-beeinflussung durch Fremdstoffe und die „PBC-Methode“ von HARTMANN und PERDOK besonders zu diskutieren.

Der Hauptwert der vorliegenden Behandlung der Trachtfrage ist wohl in der konsequenten molekulartheoretischen TRACHTdeutung zu sehen, während die morphologische Behandlung weniger befriedigt. Insbesondere erscheinen die einführenden Kapitel didaktisch nicht immer glücklich und die Definitionen nicht immer genügend streng. So wird die Einführung der expliziten Definition der Gleichgewichtsform mit Hilfe des CURIE-WULFFschen Satzes an viel zu später Stelle gebracht und erschwert damit den Aufbau. Andererseits sollte z. B. die Theorie von HARTMANN und PERDOK besser ganz zum theoretischen Teil gestellt werden. Der Kristallograph hätte sich schließlich eine stärkere Berücksichtigung des reichen Beobachtungsmaterials zur Kristallmorphologie gewünscht.

Der Verfasser hat einen guten Überblick über die „Ergebnisse und Probleme“ der STRANSKISchen Schule und damit seiner eigenen Arbeitsrichtung gegeben. Jedem Kristallographen, Physiker und Chemiker usw., der sich mit diesem, mit der modernen Chemie, Physik und Technik vielfältig verwobenen Problem zu befassen hat, und sich vor allem die mühsame Suche des Schrifttums ersparen will (etwa 220 Zitate), kann das Büchlein empfohlen werden. Leider ist der Preis etwas hoch.

A. Neuhaus

Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry.

Von L. M. JACKMAN. Pergamon Press Ltd., Oxford/England. 134 Seiten.

Preis 35s.

Die rasche Entwicklung der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie hat dazu geführt, daß jetzt innerhalb weniger Jahre mehrere Monographien über diesen Gegenstand erschienen sind, die allerdings wesentlich unterschiedlicher Art sind. Kennzeichnend für die vorliegende ist, daß sie vorwiegend für den organischen Chemiker geschrieben ist, der die Kernresonanzspektroskopie als Hilfsmittel zur Konstitutions- und Strukturermittlung benutzen möchte, ohne sich mehr als notwendig mit der Theorie der zugrunde liegenden Effekte zu befassen.

Diesem Ziel entsprechend sind die Grundlagen der Methode nur knapp dargestellt, doch sind für die Anwendung wichtige Fragen, wie die der Relaxationszeiten, Feldsättigung, magnetischen Abschirmung und Spin-Spin-Kopplung hinreichend behandelt. Die experimentelle Methodik ist nur soweit berücksichtigt, als sie Messungen mit hoher Auflösung in flüssiger Phase betrifft, die für den organischen Chemiker fast ausschließlich in Frage kommen.

Die Konstitutionsermittlung beruht in erster Linie auf der geringfügigen Abhängigkeit der Resonanzfrequenz eines Atomkerns von dessen Bindungsverhältnissen, auf der sogenannten chemischen Verschiebung. Die hier bestehenden Zusammenhänge werden vom Verfasser auf vorwiegend empirischer Grundlage an Hand eines großen Erfahrungsmaterials von Protonenspektren diskutiert. Er bezieht sich dabei auf Messungen mit Tetramethylsilan als Standard,

ein Verfahren, das neuerdings mehr und mehr üblich wird. Auch hier steht stets das praktische Ziel der Konstitutionsermittlung im Vordergrund und der Verfasser gibt wertvolle Hinweise, wie in schwierigen Fällen einzelne Resonanzlinien durch ihr Verhalten gegenüber typischen Reaktionen, wie derjenigen der Acylierung und Hydrierung oder gegenüber Konzentrationsänderungen identifiziert werden können.

Auch die ebenfalls für Konstitutionsfragen wichtige Aufspaltung durch Spin-Spin-Wechselwirkung wird behandelt. Der Verfasser umgeht dabei die komplizierte mathematische Behandlung durch eine ausführliche Diskussion von Beispielen, welche das Erkennen von Kopplungsfällen erleichtern. Ohnehin wird der Chemiker komplizierte Spektren kaum selbst zu analysieren versuchen, sondern dazu einen mit der Theorie genauer vertrauten Physiker heranziehen.

Die vorliegende Monographie dürfte allen organischen Chemikern nützlich sein, welche die Methode der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie als Hilfsmittel benutzen wollen. Diejenigen, die weiter in die Materie eindringen möchten, werden allerdings von den angegebenen Literaturhinweisen weitgehend Gebrauch machen müssen.

Th. Förster

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts. Von K. DENBIGH. Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure. Übersetzt von H. J. OEL. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. W. Jost. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1959. XVIII, 474 Seiten, mit 47 Abbildungen. DM 50.—.

Das im Jahre 1955 in Cambridge erschienene Lehrbuch der Thermodynamik „The Principles of Chemical Equilibrium“ von K. DENBIGH ist dankenswerterweise ins Deutsche übertragen worden. Im ersten Teil werden die Grundlagen der Thermodynamik in erfreulich sauberer Darstellung behandelt. Die Ableitungen sind exakt, ohne daß dabei das leider zumeist schlecht ausgebildete Abstraktionsvermögen des durchschnittlichen Chemikers übermäßig strapaziert wird. Der Temperaturbegriff und die beiden Hauptsätze werden an Hand geschickt ausgewählter Beispiele dem Lernenden nahegebracht. Wesentliche thermodynamische Begriffe wie etwa extensive und intensive Größen oder abgeschlossene, geschlossene und offene Systeme sind, ihrer Bedeutung für ein wirkliches Verständnis der Thermodynamik entsprechend, sehr ausführlich behandelt. Der Zusammenhang der Entropie mit der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit wird — wieder an Beispielen erläutert — bereits in Teil I entwickelt. Im Teil II wird in 8 Kapiteln die Thermodynamik praktisch auf Gase, Phasengleichgewichte, Lösungen und Elektrolytlösungen angewandt. An die Kapitel sind jeweils eine Anzahl Übungsaufgaben angeschlossen. Diese Aufgaben sind als besonders wertvoller Teil des Buches anzusehen. Sie bieten eine scharfe Kontrolle für das erworbene Verständnis des vorher abgehandelten Stoffes und führen den Leser dazu, gelegentlich auch die Theorie selbständig weiter zu führen. In einem Anhang sind die Lösungen der Probleme und für schwierige Aufgaben auch Hinweise für den Lösungsweg gegeben.

Im Teil III wird in der klaren Art, die das ganze Buch auszeichnet, eine vortreffliche Darstellung des Zusammenhangs zwischen Thermodynamik und

Molekularstruktur gegeben. Kapitel 11 entwickelt mit viel erläuterndem Text die statistische Thermodynamik, die in den folgenden Kapiteln auf Gase, ideale Kristalle, den 3. Hauptsatz, auf reguläre Lösungen, Adsorption und chemische Kinetik angewendet wird. Teil III ist, im Gegensatz zu Teil I und II, wohl mehr als eine erste Einführung in das Gebiet gedacht. Dennoch vermittelt dessen Text auf knapp 120 Seiten die wesentlichen Grundlagen der statistischen Thermodynamik. Die einführende Darstellung mag manchen Chemiker anregen, sich mit dieser — in der deutschen chemischen Ausbildung bisher sträflich vernachlässigten — Methodik eingehender zu befassen. Das Buch eignet sich in seiner didaktisch ausgewogenen Art besonders für Studenten der mittleren bis höheren Semester. Die Lektüre und die Lösung der Aufgaben dürfte eine solide Arbeitskenntnis in theoretischer und praktischer Thermodynamik vermitteln. Leider wird die Thermodynamik der Grenzflächen nicht behandelt. Nur wenige Druckfehler sind sinnenstellend. Der Referent hat das Buch mit wirklichem Genuß gelesen und er hofft, daß der hohe Preis einer weiten Verbreitung nicht allzu hinderlich sein möge.

H. Strehlow

Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions-Elektroden für Betrieb bei Umgebungstemperatur und Niederdruck. Von E. JUSTI, M. PILKUHN, W. SCHEIBE und A. WINSEL. Abh. d. Math. Nat. Kl. d. Akad. d. Wiss. u. d. Lit. Nr. 8, 1959, mit 125 Abbildungen. Komm. Verl. Steiner, Wiesbaden.

Wer, wie bei einem Roman, sich vor der Lektüre von dem happy end überzeugen will, schlage etwa S. 229 der Abhandlung auf, wo er die Photographie eines Traktors der Allis-Chalmers Comp. findet, der von 1008 Brennstoff-Elementen getrieben wird. Wenn auch die wirtschaftliche Seite offenbleibt, so ist damit zumindest die technische Möglichkeit des Brennstoffelementes bewiesen.

Der Hauptteil der Abhandlung ist, wie aus dem Titel hervorgeht, spezieller. Die untersuchten Elektroden bestehen aus Raney-Nickel, getragen von einem Skelett aus Carbonyl-Nickel. Die Wahl wurde erzwungen durch die Forderung nach Betrieb bei Normal-Temperaturen. Die mechanisch-hydrodynamischen Bedingungen für den Betrieb eines Systems, bestehend aus Elektrolyt (KOH-Lösung) auf der einen Seite, Gas auf der anderen Seite einer porösen Elektrode stellen bestimmte Anforderungen an das Porensystem, in welches das Gas eindringen muß, ohne hindurchzuperlen. Diesen Anforderungen und denen nach ausreichender mechanischer Stabilität konnte genügt werden.

Der Versuch, den beiden einander in Strenge ausschließenden Forderungen möglichst weit entgegenzukommen: nach reversiblen Betrieb bei möglichst großer Belastung, führt zu den ausgedehnten theoretischen und experimentellen systematischen Untersuchungen, die den Hauptteil der Arbeit ausmachen. Dazu können nur eine Anzahl von Titeln aufgeführt werden: Ausbildung der Dreiphasen-Grenze; Austausch Gasphase-Chemisorptionsphase; Austausch Chemisorptionsphase-Elektrolyt; Ersatzschaltbild der Pore; Stationärer Strom zwischen Gasphase und Chemisorptionsphase; desgl. zwischen Chemisorptionsphase und Elektrolyt usw.; Kontrollierte Aktivierung; Inbetriebnahme; Stationäres anodisches Verhalten der DSK-Elektrode; desgleichen kathodisches Verhalten; komplexer Widerstand bei Wechselstrombelastung usw.

Es sind sehr viele quantitative Überlegungen angestellt und experimentell geprüft worden, zum Teil mit bemerkenswertem Erfolg. Auch wo dies nicht der Fall ist, werden sie anregend wirken.

Interessant sind einige der angedeuteten Anwendungsvorschläge: Zur elektrochemischen D_2 -Anreicherung, wo nicht nur die Elektrode günstige Trenneigenschaften hat (bei Elektrolyse), sondern weiter zu einer reversiblen Verbrennung des gebildeten Wasserstoffs und damit Rückgewinnung eines Teils der aufgewendeten elektrischen Energie führt. Ferner scheint unter gewissen Bedingungen die Anwendung zur Energiespeicherung diskutabel zu sein.

Man sollte die bei technisch-orientierten Versuchen auftretenden Anregungen nicht unterschätzen. Die Notwendigkeit, viele der für theoretische und Laboratoriumszwecke erwünschten Idealisierungen aufzugeben, mag auf der einen Seite gelegentlich zu anfechtbaren theoretischen Ansätzen führen, zwingt auf der anderen Seite aber zur Behandlung von Problemen, denen man sonst gern aus dem Wege geht.

W. Jost

Ion Exchange. Von J. E. SALMON und D. K. HALE. A Laboratory Manual. Butterworths Scientific Publications. Preis DM 16,50.

Der Titel dieses kleinen Werkes ist etwas zu anspruchsvoll gewählt — behandelt es doch fast ausschließlich die Technik des Ionenaustausches in Kolonnen. Da die Autoren ein Handbuch für Anfänger des Chemiestudiums schaffen wollten, verzichteten sie fast vollständig auf quantitative Beschreibung und bemühten sich, dem Leser an Hand zahlreicher graphischer Darstellungen die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten verständlich zu machen. Die experimentelle Technik wird an einer Reihe von Beispielen deutlich gemacht. Die leichte Lesbarkeit, die übersichtliche Stoffanordnung und der nicht zu hohe Preis werden diesem Buch einen größeren Leserkreis sichern.

R. Schlögl

Der Vierstufenmechanismus der Kettenreaktionen

V. Diskussion des BODENSTEINSchen Prinzips im Rahmen der Methode des Vierstufen-Mechanismus *

Von
P. HUHN

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. Mai 1960)

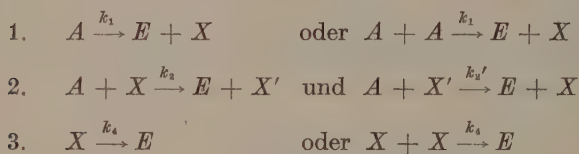
Der Verlauf von nicht-verzweigten Kettenreaktionen wurde auf Grund der Methode des Vierstufenmechanismus untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß in dem Verlauf der Reaktionen zwei Grenzfälle vorliegen, in deren einem die BODENSTEINSche Bedingung erfüllt wird, in dem anderen dagegen nicht. Die Unterscheidung der beiden Grenzfälle wurde auch aus dem Gesichtspunkt der Rolle der Abbruchsreaktion diskutiert.

Die reaktionskinetischen Untersuchungen wenden in ihren sich mit den Geschwindigkeitsverhältnissen befassenden Überlegungen mit großer Vorliebe das BODENSTEINSche Prinzip an. Trotz der zahlreichen Anwendungen wurde jedoch die Natur und Genauigkeit der durch dieses Prinzip gelieferten Annäherung nicht eingehender diskutiert, obwohl die Formulierung der Ausgangsbedingung der Methode in der Weise, daß die Differentialquotienten der einzelnen Radikalkonzentrationen in der sogenannten „stationären Periode“ der Reaktion verschwinden, offensichtlich nur annähernd gültig sein kann.

* Die vorigen Mitteilungen: I. Z. G. SZABÓ, „Die Theorie des Mechanismus“, Trans. Faraday Soc. **55** (1959) 1127. — II. Z. G. SZABÓ, T. BÉRCES und P. HUHN, „Die Anwendung des Vierstufen-Mechanismus auf den thermischen Sulfurylchloridzerfall“, Trans. Faraday Soc. **55** (1959) 1129. — III. Z. G. SZABÓ, P. HUHN und F. MARTA, „Die Anwendung des Vierstufen-Mechanismus auf den Chlormonoxidzerfall“, Trans. Faraday Soc. **55** (1959) 1131. — IV. HUHN, P., „Die kinetische Behandlung der zusammengesetzten chemischen Reaktionen nach der Methode von N. N. SEMENOV und derjenigen des Vierstufenmechanismus“ (unter Vorbereitung in russischer Sprache).

Die vorliegende Arbeit versucht einen Vergleich zwischen der exakten Lösung der Geschwindigkeitsgleichungen und der durch die Anwendung der BODENSTEINSchen Methode ableitbaren annähernden Lösung, um feststellen zu können, was für Möglichkeiten in der kinetischen Charakterisierung eines Vorganges auftreten und wie in seiner Behandlung die BODENSTEINSche Methode angewendet werden kann.

Als Grundlage für die Überlegungen wird das Schema für nicht verzweigte Kettenreaktionen des von Z. G. SZABÓ vorgeschlagenen Vierstufen-Mechanismus¹



gewählt, wo A , X bzw. X' und E der Reihe nach die reagierende Substanz, die Radikale und die Endprodukte bezeichnen. Mit den in dem Schema angegebenen Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Stufen können die Geschwindigkeitsgleichungen des Vorganges in der Form

$$\frac{dn}{dt} = k_1 c^p - k_4 n^q \quad (p, q = 1, 2) \quad (1)$$

und

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^p + k_2 cn \quad (2)$$

geschrieben werden, wenn man die Konzentrationsbezeichnungen $(A) = c$ und $(X) = n$ anwendet und X als in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion teilnehmendes Radikal betrachtet.

An der rechten Seite von Gl. (2) kann das Glied $k_1 c^p$ in einer großen Anzahl der Kettenreaktionen vernachlässigt werden, in jenen nämlich, welche in langen Ketten verlaufen, in welchen also der Beitrag der Startreaktion zur Konversion kein wesentlicher ist. Da diese Vernachlässigung der Konzentrationsänderung der reagierenden Substanz A auch in dem Anfangsstadium der Reaktion als berechtigt betrachtet werden kann, kann an Stelle von Gl. (2) die folgende einfachere

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 cn \quad (2a)$$

geschrieben werden.

¹ Z. G. SZABÓ, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 1038, ferner Mitteilung I.

Das durch die Anfangsbedingungen $c_{t=0} = c_0$ und $n_{t=0} = 0$ bestimmte erste Integral des Systems (1) und (2a) läßt sich für $q = 2$ in geschlossener Form darstellen, und dieses kann mit der durch das BODENSTEINSche Prinzip ermittelbaren Geschwindigkeitsgleichung verglichen werden. Tatsächlich, wenn man in der durch Zusammenziehung aus Gl. (2a) und

$$\frac{dn}{dt} = k_1 c^p - k_4 n^2 \quad (1_2)$$

entstandenen Differentialgleichung

$$\frac{dn}{dc} = \frac{k_4 n^2 - k_1 c^p}{k_2 c n} \quad (3)$$

$y = n^2$ substituiert, erhält man die lineare Gleichung

$$\frac{dy}{dc} = \frac{2k_4 y - 2k_1 c^p}{k_2 c}, \quad (3')$$

deren Lösung nach einigen einfachen Schritten in der Form

$$y = n^2 = \frac{2k_1}{2k_4 - pk_2} \left\{ 1 - \left(\frac{c}{c_0} \right)^{(2k_4 - pk_2)/k_2} \right\} c^p \quad (4)$$

dargestellt werden kann. Mit diesem Ausdruck für n ergibt sich die Geschwindigkeitsgleichung des Vorganges (2a) in der Gestalt

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{2k_1}{2k_4 - pk_2} \left\{ 1 - \left(\frac{c}{c_0} \right)^{(2k_4 - pk_2)/k_2} \right\}} c^{1 + \frac{p}{2}}. \quad (2b)$$

Aus dieser Gleichung sind zwei Grenzfälle abzuleiten. Der erste entsteht, wenn $2k_4 > pk_2$ und besonders, wenn $2k_4 \gg pk_2$ ist, in welchem Falle unter der Wurzel von Gl. (2b) die Potenz $\left(\frac{c}{c_0} \right)^{(2k_4 - pk_2)/k_2}$ mit der Abnahme von c [um so schneller, je größer $(2k_4 - pk_2)/k_2$ ist] vernachlässigt werden kann, so daß die Geschwindigkeitsgleichung sich auf die Form

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{2k_1}{2k_4 - pk_2}} c^{1 + \frac{p}{2}} \quad (2b_1)$$

reduziert. Gleichzeitig kann die Geschwindigkeitsgleichung des Vorganges mit Hilfe des Ausdruckes

$$n_{st} = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} c^{p/2}, \quad (5)$$

die n für den stationären Zustand ($\frac{dn}{dt} = 0$) angibt, in der Form

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} c^{1 + \frac{p}{2}} \quad (2b_2)$$

geschrieben werden. Die Analogie der Gl. (2b₁) und (2b₂) ist nicht zu verkennen. Ihr einziger Unterschied besteht darin, daß an der Stelle des Proportionalitätsfaktors $k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$ von Gl. (2b₂) in Gl. (2b₁) der Ausdruck $k_2 \sqrt{\frac{2k_1}{2k_4 - pk_2}}$ steht.

Der zweite Grenzfall läßt sich für $pk_2 > 2k_4$ ableiten. Nun ist das Verhältnis zwischen den Größen der unter der Wurzel stehenden Ausdrücke $\left(\frac{c}{c_0}\right)^{(2k_4 - pk_2)/k_2}$ und 1 gerade das umgekehrte. Nach Vernachlässigung von 1 kann die Geschwindigkeitsgleichung nun in der Form

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{2k_1}{pk_2 - 2k_4}} c_0^{(pk_2 - 2k_4)/2k_2} c^{(k_2 + k_4)/k_2} \quad (2b_3)$$

dargestellt werden. Diese Gleichung unterscheidet sich grundsätzlich von der auf Grund der BODENSTEINSchen Bedingung ableitbaren Gl. (2b₂) und zugleich auch von Gl. (2b₁), und zwar in drei wesentlichen Beziehungen: a) in der Ordnung, b) in der Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeitskonstante von der Anfangskonzentration c_0 von A, und schließlich c) darin, daß die Annäherung der stationären Geschwindigkeit (nach Stabilisierung der Reaktionsordnung) nicht so prägnant und schnell, wie im vorigen Fall und besonders für $k_4 \gg k_2$ verläuft.

Aus dem Vergleich der beiden Grenzfälle kann festgestellt werden, daß demselben Mechanismus zwei verschiedene kinetische Bilder entsprechen können, davon abhängig, wie das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_4 und k_2 ausfällt. Der zweite Grenzfall zeigt gleichzeitig, daß die Kinetik des Vorganges nicht unbedingt die sich aus der BODENSTEINSchen Methode ergebende Geschwindigkeitsabhängigkeit verfolgen muß.

Der strukturelle Unterschied der beiden Grenzfälle wird an den Abb. 1 und 2 veranschaulicht. Abb. 1 stellt den Grenzfall $k_4 \gg k_2$, Abb. 2 dagegen den Fall $pk_2 > 2k_4$ (beide für $p = 2$) dar. Aus der ersten Abbildung ist es ersichtlich, daß die Kurven $n = n(c)$ nach dem Überschreiten der Gerade $n = n_{st} = \sqrt{k_1/k_4} c$ sich gegen die Gerade

$n = \sqrt{k_1/(k_4 - k_2)} c$ wenden, und entlang dieser jedoch in kaum abweichender Richtung von der ersteren in den Ursprung des Koordinatensystems einmünden. Abb. 2 zeigt dagegen, daß die Gerade

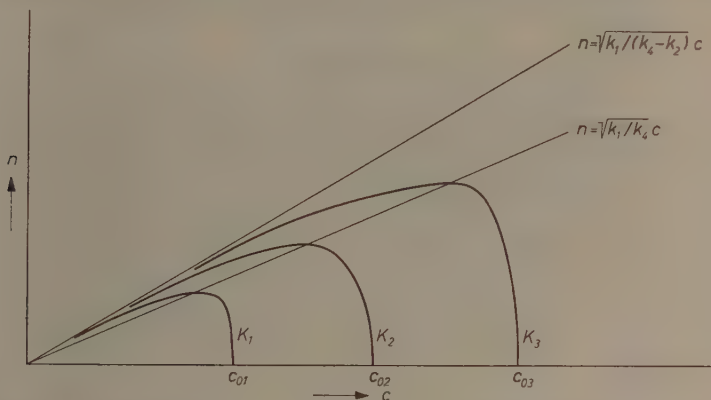


Abb. 1. Der Verlauf der Integralkurven K_1, K_2, K_3 für $k_4 \gg k_2$ ($q = 2, p = 2$)

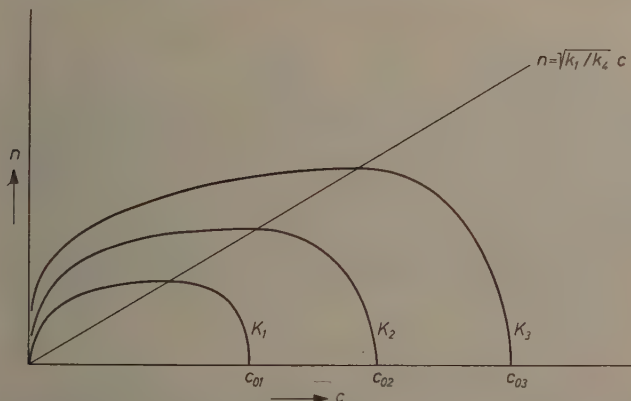


Abb. 2. Der Verlauf der Integralkurven K_1, K_2, K_3 für $pk_2 > 2k_4$ ($q = 2, p = 2$)

$n = \sqrt{k_1/k_4} c$ überschreitenden Kurven $n = n(c)$ sich gegen die Ordinatenachse wenden und entlang dieser Achse die Origo erreichen. Aus Abb. 1 ist auch das leicht zu sehen, daß die Radikalkonzentration sich desto mehr dem BODENSTEINSchen Ausdruck annähert, je näher die Werte $\sqrt{k_1/k_4}$ und $\sqrt{k_1/(k_4 - k_2)}$ beieinander liegen. Abb. 2 zeigt, daß

entlang der Kurven $n = n(c)$ das Verhältnis n/c ins Unendliche zunimmt, so daß es auch nicht annähernd dem aus der BODENSTEINschen Bedingung ableitbaren Verlauf $n_{st} = \sqrt{k_1/k_4}c$ entspricht.

Für $q = 1$ läßt sich die zusammengezugene Gleichung

$$\frac{dn}{dc} = \frac{k_4 n - k_1 c^p}{k_2 c n} \quad (3_1)$$

in geschlossener Form nicht lösen. Um über ihre Lösungen doch schließen zu können, verfolgt man einen anderen Weg, und zwar die Untersuchung der Anordnung der Integralkurven von (3₁) in der Nähe ihrer singulären Stelle $c = n = 0$. Diese Untersuchungsmethode stammt von POINCARÉ und BENDIXON und in allgemeinsten Entwicklung von FROMMER². Da in der folgenden Behandlung unsere charakteristischen Kurven sich in einfachen expliziten Formen darstellen lassen, ist es zweckmäßig, den Grundgedanken dieser Methode für diese Darstellung anzuwenden.

Zwecks einer einheitlichen Behandlung wird durch die Substitution $c^p = x$ eine neue Variable eingeführt, wodurch die Gleichung in der Gestalt

$$\frac{dn}{dx} = \frac{k_4 n - k_1 x}{k x n} \quad (\text{mit } k = p k_2) \quad (3'_1)$$

geschrieben werden kann. Es ist offensichtlich, daß die Origo des Koordinatensystems eine singuläre Stelle der Differentialgleichung ist, weil Zähler und Nenner der rechten Seite von (3'₁) an dieser Stelle gleichzeitig verschwinden. Im folgenden wird bewiesen werden, daß alle Integralkurven des ersten Koordinatenquadranten in diese singuläre Stelle, und zwar mit einer bestimmten Richtung einmünden. Diese sogenannte ausgezeichnete Richtung kann aus der folgenden Schreibweise

$$k n \frac{dn}{dx} = k_4 \frac{n}{x} - k_1$$

der Gl. (3'₁) gefolgert werden. Wenn man in dieser Schreibweise in Betracht zieht, daß entlang einer in den Ursprung einmündenden Integralkurve ebenso $\frac{n}{x}$, wie $\frac{dn}{dx}$ gegen die ausgezeichnete Richtungstangente m strebt, so erhält man aus dem Grenzübergang $x, n \rightarrow 0$

$$k_4 m - k_1 = 0 \quad \text{d. h.} \quad m = \frac{k_1}{k_4}. \quad (+)$$

² M. FROMMER, Math. Annalen 99 (1928) 222.

Um die Anordnung der Integralkurven in der Nähe der singulären Stelle aufzuklären, betrachten wir folgende geometrischen Orte:

$$\text{a) } \frac{dn}{dx} = 0 \quad \text{d. h. } k_4 n - k_1 x = 0 \quad (\text{G})$$

und

$$\text{b) } \frac{dn}{dx} - \frac{n}{x} = 0 \quad \text{d. h. } k_4 n - kn^2 - k_1 x = 0 \quad (\text{P})$$

Der erste ist eine Gerade, der zweite eine Parabel; in der Origo besitzen die beiden eine gemeinsame Richtung, und zwar eben die ausgezeichnete Richtung (+). [Für (G) ist das selbstverständlich, für (P) folgt es einfach aus der Differenzierung an der Stelle $x = n = 0$.] So teilen die Kurven (G) und (P) den positiven Quadranten des Koordinatensystemes in drei Bereiche B_1 , B_2 und B_3 , wie es in Abb. 3 angedeutet wird. Es ist leicht, uns davon zu überzeugen, daß

$$\frac{dn}{dx} > 0 \text{ in } B_2 + B_3$$

$$\frac{dn}{dx} < 0 \text{ in } B_1$$

und

$$\frac{dn}{dx} - \frac{n}{x} > 0 \text{ in } B_3$$

$$\frac{dn}{dx} - \frac{n}{x} < 0 \text{ in } B_1 + B_2$$

ist.

Es ist evident, daß die Gerade (G) der geometrische Ort jener Punkte ist, in welchen die Integralkurven ihre Maxima passieren. Aus diesen Feststellungen kann der Verlauf der Integralkurven folgendermaßen angegeben werden. Sie starten aus irgendeinem Punkte der x -Achse und sind zuerst unter Abnahme von x und unter Zunahme von n fortzusetzen, bis sie entlang (G) ihre Maxima erreichen. Von diesen Maxima ab können sie unter gleichzeitiger Abnahme von x und n bis zu der Origo des Koordinatensystems fortgesetzt werden. Dieser Verlauf der Kurven ist aus chemischen Gründen offensichtlich. Aus Gl. (3') kann er folgendermaßen gefolgert werden. Aus der Schreibweise $\frac{dx}{dn} = \frac{k_4 n}{k_4 n - k_1 x}$ der Gleichung ist ersichtlich, daß die n -Achse, d. h. die Gerade $x = 0$ eine nichtsinguläre Lösung der Differentialgleichung ist. In die n -Achse kann so eine Lösung daher nur in dem singulären Punkte $n = x = 0$ der Gleichung einmünden. Und das ist sicher der Fall, weil die Integralkurven im Bereiche $B_2 + B_3$ bis zu beliebig kleinen Werten von x und unter Abnahme von n fortgesetzt werden können. Damit ist aber auch bewiesen, daß die Integralkurven die Origo entlang der ausgezeichneten Richtung erreichen.

Über die Weise, wie die Kurven $n = n(c)$ in die singuläre Stelle einmünden, gibt ihr Verhalten in den Bereichen B_3 bzw. $B_1 + B_2$ weitere Auskunft. Aus der Vorzeichenverteilung des Ausdruckes $\frac{dn}{dx} - \frac{n}{x}$ ist es ersichtlich, daß die Integralkurven in B_3 so verlaufen, daß sie die aus dem Ursprung ausgehenden Halbgeraden unter Abnahme von x von oben nach unten gerichtet überschreiten, während in $B_1 + B_2$ diese Überschreitung in dem entgegengesetzten Sinne geschieht. (Dieses Verhalten wird in Abb. 3 durch die Pfeile veranschaulicht.) Das hat zur Folge, daß der Polarwinkel eines beliebigen sich auf

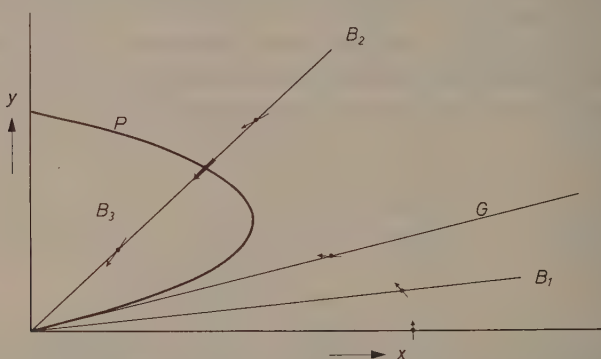


Abb. 3. Die charakteristischen Kurven und das Verhalten des Richtungsfeldes ($q = 1$)

einer Integralkurve bewegendes Punktes Q das Maximum entlang der Parabel (P) erreicht. Dies bedeutet aber, daß alle Integralkurven diese Parabel überschreiten, ehe sie die Origo erreichen, und nach der Überschreitung so verlaufen, daß der Polarwinkel gegen den Neigungswinkel der ausgezeichneten Gerade strebt.

Für hinreichend kleine Werte von x kann $n \approx \frac{k_1}{k_4} x$ gesetzt werden, mit anderen Worten, wird die BODENSTEINSche Bedingung gegen das Ende der Reaktion erfüllt. Es ist jedoch leicht ersichtlich, daß auch in diesem Falle zwei Grenzfälle vorliegen, wenn auch ihre Trennung nicht so scharf ist, wie sie für $q = 2$ gewesen war. Das Verhalten der Integralkurven ist nämlich davon abhängig, wo sie in den Bereich B_3 eintreten. Je näher zu der Gerade (G) dieser Eintritt erfolgt, desto mehr verfolgen die Integralkurven den unteren Bogen von Parabel (P), also auch die Gerade (G), und umgekehrt, je ferner

von der Gerade (G) [besonders entlang dem oberen Bogen der Parabel (P)] der Eintritt geschieht, desto mehr weichen die Integralkurven von der Geraden, d. h. von dem BODENSTEINSchen Verlauf ab. Diese Verhältnisse sind an Abb. 4 durch den Verlauf der Kurven K_1 , K_2 , K_3 veranschaulicht.

Aus dieser Darstellung geht unmittelbar hervor, daß keine scharfe Unterscheidung zwischen den beiden Grenzfällen möglich ist, besonders daß es keine solche Trennung der beiden Fälle gibt, wie $2k_4 = pk_2$ für den Fall $q = 2$. Es ist aber doch möglich, die Grenzfälle in gewissem

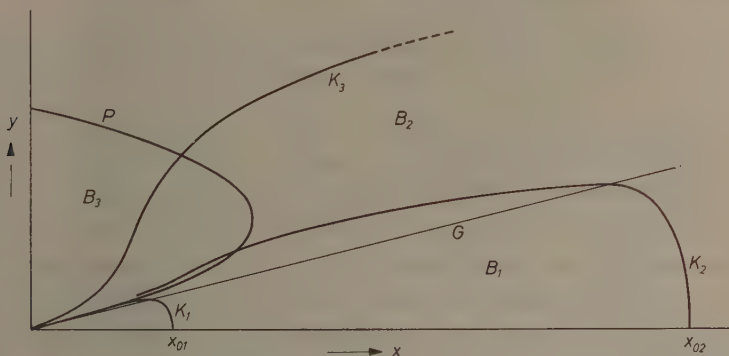


Abb. 4. Der Verlauf der Integralkurven K_1 , K_2 , K_3 ($q = 1$)

Sinne durch numerische Daten zu charakterisieren. Zu diesem Zweck soll die Parabel (P) betrachtet werden. Es ist leicht ersichtlich, daß ihre Spitze die Koordinaten $n_{sp} = k_4/2k_2$ und $x_{sp} = k_4^2/4k_1k_2$ besitzt. Nun ist es offensichtlich, daß die aus dem Punkt $(x_0, 0)$ der x -Achse ausgehende Integralkurve desto eher nach ihrem Maximum durch die Gerade (G) geht, je größer das Verhältnis x_{sp}/x_0 ist. Die zwei Grenzfälle sind daher durch die folgenden Ungleichungen

$$\begin{aligned} & x_{sp} \geq x_0, \quad \text{d. h.} \quad k_4^2 \geq 4k_1kx_0 = 4pk_1k_2c_0^p \\ \text{und} \quad & x_{sp} \leq x_0, \quad \text{d. h.} \quad k_4^2 \leq 4pk_1k_2c_0^p \end{aligned}$$

charakterisiert. In dem ersten Falle wird die BODENSTEINSche Bedingung mit guter Annäherung erfüllt, in dem zweiten nicht. Abb. 4 veranschaulicht auch in diesem Sinne die Verhältnisse.

In Zusammenhang mit der Ursache der Abweichung von der BODENSTEINSchen Bedingung lohnt es sich noch darauf hinzuweisen,

warum die Geschwindigkeitskonstanten in der Unterscheidung der Grenzfälle eben die angeführte Rolle spielen. Dazu sei in Betracht gezogen, was vom Gesichtspunkte der Abbruchsreaktion aus die Tatsache bedeutet, daß die Radikalkonzentration wirklich den Zusammenhang $n = n_{st} = (k_1 c^p / k_4)^{1/q}$ befolgt. Wie leicht ersichtlich ist, nimmt dieser Ausdruck für n (nach dem Erreichen seines maximalen Wertes n_{\max}) mit der Abnahme von c allmählich ab, und die Geschwindigkeit dieser Abnahme kann, wie eine einfache Berechnung beweist, durch

$$-\frac{dn_{st}}{dt} = - (k_1/k_4)^{1/q} \cdot \frac{p}{q} \cdot c^{(p/q)-1} \cdot \frac{dc}{dt} = (k_1/k_4)^{1/q} \cdot k_2 \cdot \frac{p}{q} \cdot c^{p/q} \cdot n_{st} \\ = k_2 \cdot \frac{p}{q} \cdot n_{st}^2 \quad (6)$$

angegeben werden. Die Rolle der Abbruchsreaktion besteht eben darin, daß sie gerade jene Menge der Radikale entfernt, welche für die Aufrechterhaltung des stationären Zustandes überflüssig ist. Die Entfernung geschieht mit der Geschwindigkeit der Abbruchsreaktion, und sie ist dann wirkungsvoll, wenn $k_4 n_{st}^2 \geq \frac{p}{q} \cdot k_2 n_{st}^2$ ist. Daraus folgt für $q = 2$ $2k_4 \geq pk_2$, für $q = 1$ dagegen $k_4 \geq pk_2 n_{st}$, also nach $n_{st} = \frac{k_1}{k_4} c^p$ $k_4^2 \geq pk_1 k_2 c^p$. Diese Ungleichungen spielen aber dieselben Größenordnungsverhältnisse, die in den vorigen Überlegungen gewonnen wurden.

Im Zusammenhang mit der Frage, warum eine scharfe Trennung der beiden Grenzfälle gerade für $q = 2$ möglich ist, lohnt es sich noch eine kurze Bemerkung zu der Behandlung dieses Falles hinzuzufügen. Versucht man auch in diesem Falle die Anordnung der Integralkurven in der Nähe der Origo — die offenbar wieder eine singuläre Stelle der Gleichung ist — aufzuklären, so kann man folgendermaßen verfahren. Nach Einführung der neuen Veränderlichen $x = c^p$ und $y = n^2$ in Gl. (3) bekommt man die Gleichung

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2k_2 y - 2k_1 x}{pk_2 x}$$

Auf Grund der Schreibweise

$$\frac{dx}{dy} = \frac{pk_2 x}{2k_2 y - 2k_1 x}$$

können die ausgezeichneten Richtungen der Differentialgleichung abgeleitet werden. Berücksichtigt man hier, daß für eine in die Origo

mündende Integralkurve sowohl $\frac{x}{y}$ wie $\frac{dx}{dy}$ gegen $\frac{1}{m}$, d. h. gegen das Reziproke der ausgezeichneten Richtungstangente strebt, so bekommt man aus dem Grenzübergang $x, y \rightarrow 0$

$$\frac{1}{m} = \frac{pk_2 \frac{1}{m}}{2k_4 - 2k_1 \frac{1}{m}}$$

das heißt

$$\frac{1}{m} = 0 \quad \text{oder} \quad m = \frac{2k_1}{2k_4 - pk_2}.$$

Nun lehrt eine einfache Wiederholung der sich auf die Anordnung der Integralkurven beziehenden Überlegung, daß die Integralkurven des ersten Quadranten ausnahmslos in die Origo münden, und zwar entlang der Geraden $y = \frac{2k_1}{2k_4 - pk_2} x$ oder der y -Achse, je nachdem die ausgezeichnete Richtung $m = \frac{2k_1}{2k_4 - pk_2}$ dem ersten Quadranten angehört oder nicht. (Siehe Abb. 1 und 2.) Das hat das scharfe Kriterium $2k_4 - pk_2 \leq 0$ für die Unterscheidung und Trennung der Grenzfälle für $q = 2$ zur Folge, und beleuchtet gleichzeitig den strukturellen Unterschied der Fälle $q = 1$ und $q = 2$. In dem vorigen Falle gehört die ausgezeichnete Richtung $m = k_1/k_4$ unbedingt dem ersten Quadranten an, so daß keine solche Verzweigung in der Behandlung, wie sie sich im Falle $q = 2$ von dem Vorzeichen des Ausdruckes $2k_4 - pk_2$ abhängig ergab, vorliegt.

Die hier ausgeführte Diskussion kann nicht als eine vollständige Behandlung des Problems betrachtet werden. Auch schon im Zusammenhang mit den Geschwindigkeitsgleichungen des Vierstufenmechanismus wären mehrere ähnliche Diskussionen naheliegend. Es wurde von solchen möglichen Fällen nicht gesprochen, wie sie z.B. bei der Erweiterung der Methode des Vierstufenmechanismus auftauchen. Unser Gedankengang beabsichtigte nur darauf hinzuweisen, daß durch die Untersuchung der kinetischen Gleichungen eines Vorganges die Frage beantwortet werden kann, ob die BODENSTEINsche Methode überhaupt und, wenn ja, mit welcher Genauigkeit angewendet werden könne. Auf diesem Grund kann die Berechtigung und die Genauigkeit der kinetischen Analyse geprüft werden.

Herrn Prof. Dr. Z. G. SZABÓ ist der Verfasser für sein Interesse und zahlreiche Anregungen zu Dank verpflichtet.

Untersuchungen chemischer Reaktionen an Festkörperoberflächen

II. Reaktionen an Luft, mit Wasser und zwischen festen Partnern

Von

J. KRAMER, Braunschweig

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt)

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. Mai 1960)

Zusammenfassung

Die Methode, Oberflächen von Festkörpern mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung zu untersuchen, wird angewandt auf die Erfassung der Änderungen, die bei Reaktionen an frisch hergestellten Oberflächen an Luft eintreten, weiter bei Reaktionen mit Wasser und bei Reaktionen zwischen zwei pulverförmigen Partnern bei der Spinellbildung.

In einer vorangegangenen Arbeit (I)¹ war gezeigt worden, daß mit Hilfe der Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung Oberflächen von Festkörpern mit einer außerordentlich großen Empfindlichkeit auf Änderungen im strukturellen Aufbau untersucht werden können, wobei sich die Untersuchungen auf Dicken von wenigen Atomlagen beziehen. Die Exoelektronenemission ist, genau wie ihr Gegenstück, die Lumineszenz, nur möglich, wenn passende Störstellen vorhanden sind, die als Folge einer Röntgenbestrahlung mit Elektronen besetzt werden, aus denen mit unterschiedlicher Lebensdauer entweder eine spontane oder eine stimulierte Emission erfolgt. Mit Hilfe der Exoelektronen wird demnach die Störstellenkonzentration an der Oberfläche und die Veränderung dieser Größe bei irgendwelchen Eingriffen verfolgt. In der vorangegangenen Arbeit waren diese Eingriffe durch eine thermische Dissoziation, die zu einer Dekompositionsreaktion im Sinne HEDVALLS führte, vorgenommen. Dabei wird das Material schrittweise bei immer höheren Temperaturen

¹ J. KRAMER, Z. physik. Chem. Neue Folge **25** (1960) 289.

getempert und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur mit Röntgenstrahlen bestrahlt. Die Exoelektronenemission wird dann im Spitzenzähler oder einem anderen passenden Gerät registriert, wobei immer gleiche Zeiten nach Schluß der Bestrahlung eingehalten, oder die Werte für gleiche Zeiten den Abklingkurven entnommen werden müssen. Die Emission setzt bei einer bestimmten Temperungstemperatur ein, überschreitet ein Maximum, und eine weitere Erhöhung der Temperungstemperatur führt wieder zu einem unempfindlichen Material. Bei den Versuchen, die sich z. B. auf die Carbonate von Magnesium, Calcium und Barium bezogen, hatte die Erhitzung von Calciumcarbonat nicht zu einer wesentlichen Steigerung der Exoelektronenemission geführt, obwohl solche Temperungstemperaturen angewandt wurden, die sicher zu einer Dissoziation führen mußten.

1. Reaktionen von Festkörperoberflächen an Luft

Es muß daran erinnert werden, daß bei diesen Versuchen die Temperung, die Abkühlung und die Untersuchung mit dem offenen Spitzenzähler in normaler Luft ausgeführt wurden. Es bestand somit

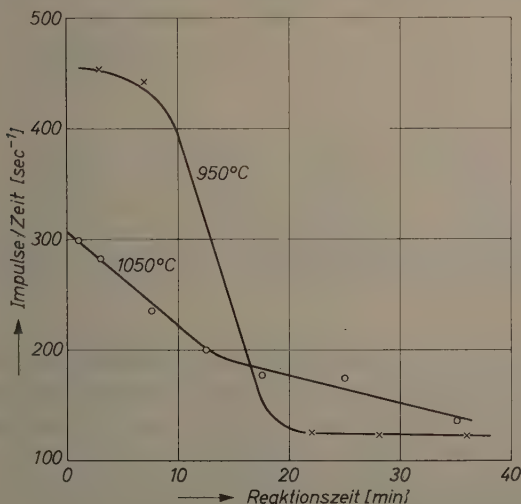


Abb. 1. CaCO_3 , bei 950 und 1050°C getempert, schnell abgekühlt, mit Weichstrahl-Röntgenröhre bestrahlt. 16 kV=, 1 mA, 15 Minuten, Abstand 1 cm. Emissionsmessung mit Licht. 12 Volt, 35-Watt-Lampe, betrieben mit 2 A.

Reaktionszeit = Zeit nach Verlassen des Ofens

die Möglichkeit, daß die frisch hergestellten Oberflächen mit den Bestandteilen der Luft reagierten, und daß eine anfänglich vorhandene größere Empfindlichkeit dadurch verschwand.

In der Tat konnte gezeigt werden, daß CaCO_3 nach Temperung bei genügend hohen Temperaturen und schneller Abkühlung eine große Emission nach Röntgenbestrahlung zeigt, daß diese Empfindlichkeit

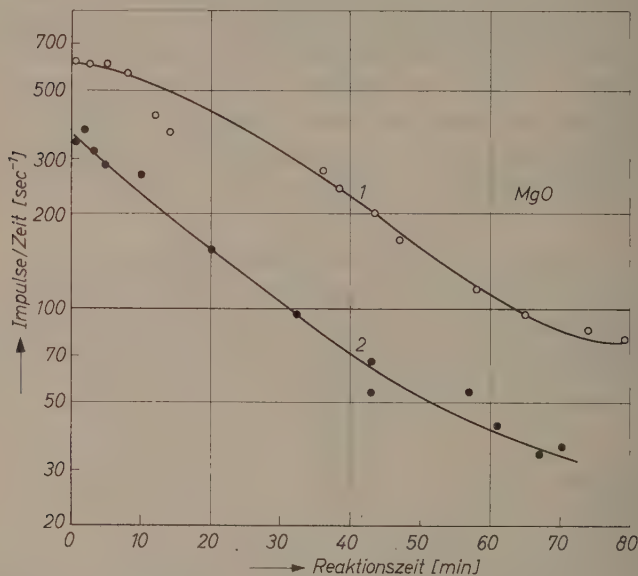


Abb. 2. Mg(OH)_2 . Kurve 1: 90 Minuten, Probe 2: 15 Minuten bei 350°C getempert. Nach Abkühlung Röntgenbestrahlung mit 16 kV, 2 mA, 30 Sekunden, Abstand 1 cm. Emissionsmessung ohne Licht, 30 Sekunden nach Bestrahlung

aber sehr bald nach der Herstellung wieder verschwindet. In Abb. 1 ist das für zwei verschiedene Temperungstemperaturen dargestellt; man erkennt, daß der anfänglich vorhandene Unterschied in der Empfindlichkeit nach etwa 15 Minuten nicht mehr vorhanden ist. Bei diesen Messungen wird die Probe für jeden Meßpunkt in gleicher Weise immer wieder neu bestrahlt. Beispiele für die Abnahme der so gemessenen Empfindlichkeit von frisch hergestellten Festkörperoberflächen für Röntgenstrahlen lassen sich in großer Zahl bringen. Auf die starke Änderung, die Magnesiumoxyd im Laufe der Zeit erleidet,

wenn es durch Verbrennen von Magnesium frisch hergestellt ist, ist schon früher hingewiesen worden². Wird Magnesiumoxyd durch Erhitzen des Hydroxyds bei 350°C hergestellt, verliert es ebenfalls schnell die Empfindlichkeit gegenüber der Röntgenbestrahlung, wie in Abb. 2 gezeigt ist. Für die Kurve 1 betrug die Temperungszeit 90, für Kurve 2 15 Minuten. Die Abnahme der Empfindlichkeit, d. h. also die Abnahme der Störstellenkonzentration an der Oberfläche, kann entweder durch Rekristallisation und Erholung, oder durch chemische

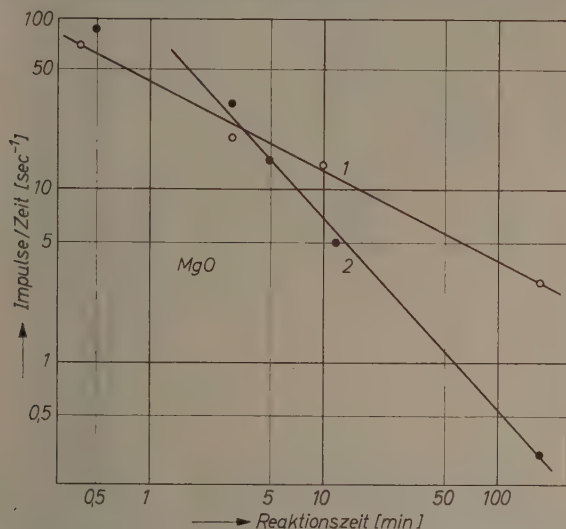


Abb. 3. $Mg(OH)_2$ behandelt wie Probe 1 in Abb. 2; Bestrahlungen wie in Abb. 2.
 Probe 1: in trockener, Probe 2: in feuchter Luft aufgehoben

Prozesse erfolgen. Durch Veränderung der Versuchsbedingungen läßt sich eine Entscheidung treffen. Für die Versuche der Abb. 3 ist in gleicher Weise hergestelltes Magnesiumoxyd einmal in feuchte Luft, das andere Mal in trockene Luft gebracht. Für die Messungen mußten allerdings beide Proben jedesmal kurz an normale Zimmerluft gebracht werden. Man erkennt an der schnelleren Abnahme der Empfindlichkeit in feuchter Atmosphäre, daß Wasser bei der Reaktion eine Rolle spielt. Magnesiumoxyd läßt sich auch noch durch eine Erhitzung von

² J. KRAMER, Acta physica austriaca 10 (1957) 392.

Magnesiumkarbonat bei entsprechend höheren Temperaturen herstellen. Auch diese Proben verhalten sich nach der Herstellung ganz ähnlich, nur daß die Reaktionsbereitschaft weit geringer ist, und zwar um so geringer, je höher die Temperungstemperatur war. In Abb. 4 sind entsprechende Kurven angegeben. Für den ersten Teil beider Kurven wurden die Proben an gewöhnlicher Zimmerluft aufbewahrt und gemessen, für den weiteren Verlauf der Untersuchung wurden sie in wasserdampfgesättigter Luft aufgehoben. Bei beiden Kurven ist mit dieser Änderung der Versuchsbedingungen ein starker Anstieg der

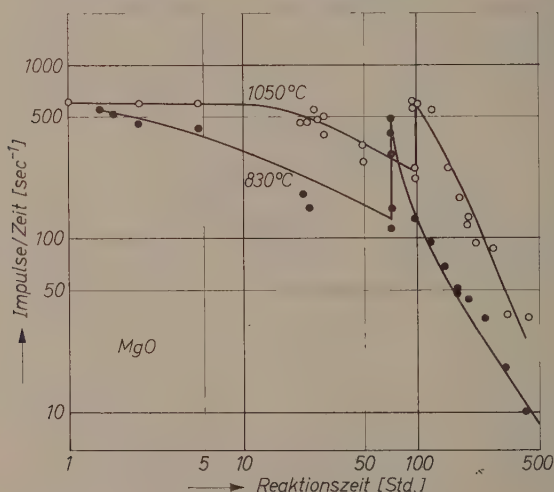


Abb. 4. $MgCO_3$ bei 830 und 1050°C getempert. Bedingungen wie in Abb. 2. Proben zunächst in normaler Luft, dann in wasserdampfgesättigter Luft aufgehoben

Empfindlichkeit verbunden, dem aber ein schnelleres Absinken im weiteren Verlauf der Reaktion folgt. Ein solches Ergebnis ist charakteristisch für viele Reaktionen, wie in mehreren Beispielen weiter unten gezeigt wird. Der chemische Eingriff erzeugt zunächst Störstellen, oder vergrößert die Zahl der schon vorhandenen; erst im weiteren Verlauf der Reaktion wird ein für die vorliegende Methode unempfindliches Material erreicht.

2. Reaktionen von Festkörperoberflächen mit Wasser

Magnesiumoxyd, das durch Erhitzen des Carbonats hergestellt ist, reagiert nach den eben beschriebenen Versuchen in mit Wasserdampf

gesättigter Luft relativ langsam. Es erscheint deswegen möglich, den Reaktionsablauf an der Oberfläche auch bei Kontakt mit normalem Wasser mit Hilfe der Exoelektronenemission zu verfolgen.

Bei diesen Versuchen wurden einer bei 1050°C getemperten Probe bei Zimmertemperatur im Untersuchungsnapfchen zwei Tropfen Wasser zugesetzt. Der Probendurchmesser betrug dabei 12 mm, die Dicke etwa 1 mm. Die Substanz reagierte dann eine bestimmte Zeit mit dem Wasser; im vorgewärmten Ofen wurde sie schnell bei 110°C getrocknet und nach Abkühlung mit Röntgenstrahlen bestrahlt.

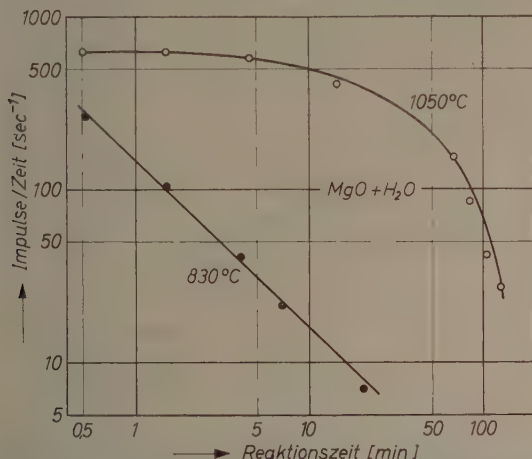


Abb. 5. Gleiche Proben wie in Abb. 4. Gleiche Bedingungen bei Bestrahlung und Emissionsmessung wie in Abb. 2. Reaktion in Wasser

Nach Ablauf einer bestimmten, für alle Versuche gleichen Zeitspanne wurde dann die Größe der Emission im Spitzenzähler gemessen. Der gleichen Probe wurden danach weitere zwei Tropfen Wasser zugesetzt, die Reaktionszeit verlängert und die Emission in gleicher Weise wie oben gemessen. Die Größe der Emission nach immer gleichen Bestrahlungen in Abhängigkeit von der addierten Reaktionszeit ist in Abb. 5 angegeben — Kurve 1. Mit einer Probe, die bei 830°C vorbehandelt war, wurde in gleicher Weise verfahren — Kurve 2. Die Unterschiede in der Reaktionsbereitschaft in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur sind also wieder sehr ausgeprägt.

In einfacher Weise läßt sich bei diesen Versuchen auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ver-

folgen. In Abb. 6 gibt die obere Kurve den Verlauf der Emission nach Reaktion mit Wasser von 22°C wieder, die Kurve ist mit der oberen in Abb. 5 identisch. Die andere Kurve zeigt den Verlauf nach Reaktion mit Wasser von 50°C. Ob der Tatsache, daß der Verlauf der Kurve nach Temperung bei 1050°C in *einfach*-logarithmischer Darstellung eine Gerade ergibt — obere Kurve in Abb. 6 —, während nach Temperung bei 830°C in *doppelt*-logarithmischer Darstellung eine Gerade erhalten wird — untere Kurve in Abb. 5 —, eine Bedeutung zukommt, sei dahingestellt.

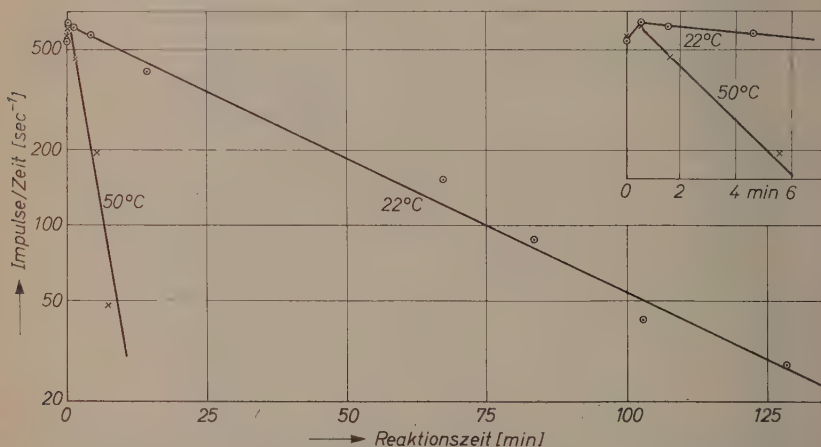


Abb. 6. Proben und Bedingungen wie in Abb. 5, bei 1050°C getempert; Reaktionstemperatur variiert

Nicht nur die Bildung des Hydroxyds, sondern auch die Aufnahme von Kristallwasser läßt sich mit Hilfe der Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung verfolgen. In (I) war darauf hingewiesen, daß der Übergang von $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ in das Halbhydrat durch Tempern auf diese Art nachgewiesen werden kann — siehe Abb. 7 in (I). Hier soll jetzt der umgekehrte Vorgang, die Aufnahme von Wasser beim Abbinden des Gipses mit Hilfe der Exoelektronenemission untersucht werden. Bei diesen Versuchen wurden 5 g Halbhydrat mit 2 g Wasser versetzt und auf verschiedene Proben verteilt. Nach verschieden langer Reaktionszeit wurden die Proben einzeln bei 63°C — höhere Temperaturen sind nicht zulässig, um eine Zersetzung zu vermeiden — im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe getrocknet. Nach

Abkühlung wurde während einer Minute mit Röntgenstrahlen bestrahlt und die Emission im offenen Spitzenzähler ohne Stimulierung mit Licht gemessen. Die Abb. 7 gibt das Ergebnis des Versuches wieder. Die Reaktion führt also über ein Maximum an Störstellen zu einem unempfindlichen Material. Ähnliche Versuche wurden auch an Zement ausgeführt. Der gewöhnliche trockene Zement zeigt nach Röntgenbestrahlung schon eine sehr starke Emission. Diese wird beim Anmachen mit Wasser noch erhöht. Mit Vergrößerung der zugesetzten

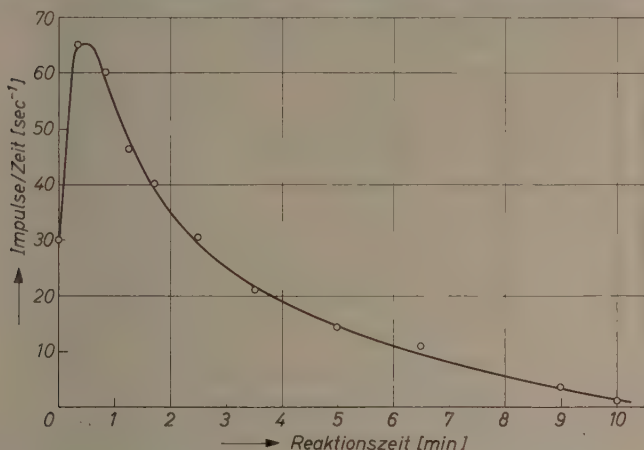


Abb. 7. Maurergips mit Wasser. Röntgenbestrahlungen: 16 kV=, 1,5 mA, 60 Sekunden. Abstand 1 cm. Emissionsmessung ohne Licht

Wassermenge oder bei Verlängerung der Reaktionszeit geht die Emission über ein Maximum, bei vollständig abgelaufener Reaktion wird ein gegenüber der Röntgenbestrahlung unempfindliches Endprodukt erhalten³.

3. Reaktionen zwischen pulverförmigen Partnern

Da chemische Reaktionen an festen Partnern von besonderer Bedeutung sind, wurde versucht, auch diese an Hand der Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlungen zu verfolgen. Als Beispiel wurde die Spinellbildung zwischen verschiedenen Metalloxyden herangezogen*. Die Versuche verliefen in folgender Weise: Drei verschiedene

* Herrn Dr. K. HILD verdanke ich den Vorschlag dazu. Siehe auch K. HILD, Z. physik. Chem., Abt. A **161** (1932) 305.

³ J. KRAMER, Zement-Kalk-Gips **13** (1960) 111.

Proben A , B und $A + B$ wurden schrittweise bei immer höheren Temperaturen getempert, nach Abkühlung mit Röntgenstrahlen bestrahlt, und die Emission im offenen Spitzenzähler gemessen. In der Abb. 8 ist das Ergebnis der Versuche an TiO_2 und ZnO wiedergegeben. Eine Emission bei TiO_2 und bei ZnO je für sich allein tritt unter den vorliegenden Bedingungen nach Temperung im ganzen Temperaturgebiet und Bestrahlung bei Zimmertemperatur nicht auf. Die Mischung 1:1 zeigt aber schon eine Emission nach Röntgenbestrahlung,

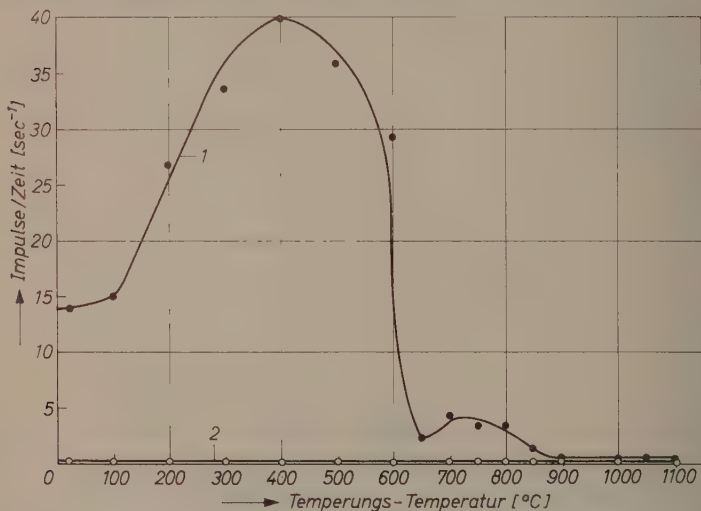


Abb. 8. ZnO und TiO_2 . Röntgenbestrahlung mit 16 kV, 2 mA, 30 Sekunden, Abst. 1 cm. Kurve 1: Emission der Mischung, ohne Licht; Kurve 2: Emission der Partner allein, ohne Licht. Die Kurven fallen zusammen

auch ohne daß sie getempert ist. Es ist also schon bei der Vorbereitung der Probe bei Zimmertemperatur zu einer Reaktion an der Oberfläche gekommen, wobei aber über die mikroskopischen Temperaturen an den Berührungsstellen keine Aussagen gemacht werden können. Nach Temperung bei höheren Temperaturen setzt oberhalb von 100°C eine weitere Steigerung der Emission ein, die Reaktion an der Oberfläche geht weiter. Aber schon bei Temperungstemperaturen oberhalb von 400°C fällt die Emission ab; die Reaktion an der erfaßten Oberfläche geht ihrem Ende zu. Das kleine zweite Maximum oberhalb von 700°C könnte mit folgender Beobachtung in Zusammenhang stehen.

Auch am ungemischten TiO_2 wurde bei der Temperung in diesem Temperaturgebiet ein kleines Maximum gefunden, wenn mit größerer Empfindlichkeit (Stimulierung mit Licht) gearbeitet wurde. Auch das reine TiO_2 – oder eine Verunreinigung – erleidet bei der Temperung in diesem Gebiet Änderungen, die zu einem Anstieg der Exoelektronenemission führt. Eine dadurch bedingte größere Reaktionsbereitschaft könnte auch zu einer Beeinflussung der Reaktion in der Mischung führen (HEDVALL-Effekt).

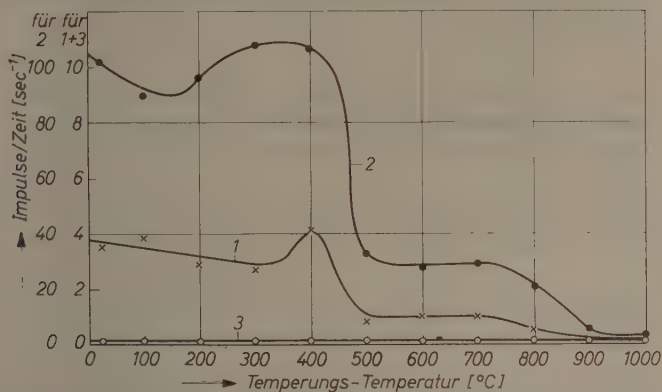


Abb. 9. ZnO und Fe_2O_3 . Röntgenbestrahlung wie in Abb. 8. Kurve 1: Emission der Mischung ohne Licht; Kurve 2: Emission der Mischung mit Licht, 2,2 A. Kurve 3: Emission an Fe_2O_3 mit und ohne Licht

In gleicher Weise wurden Fe_2O_3 und ZnO untersucht, die Ergebnisse sind in Abb. 9 wiedergegeben. Beide Substanzen geben für sich allein keine Emission nach Temperung und Bestrahlung, während die Mischung schon bei Zimmertemperatur reagiert, wie Kurven 1 und 2 zeigen. Dabei gibt 1 die spontane Emission an, Kurve 2 die Emission bei Stimulierung mit Licht. Die Emission ist dadurch auf etwa das 25fache gestiegen, aber der Kurvenverlauf ist ähnlich. Eine Mischung von Eisenoxyd und Zinkoxyd wird als Katalysator benutzt. Ein Vergleich der katalytischen Wirksamkeit in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung, wie sie in Abb. 88 im Lehrbuch der Anorganischen Chemie von H. REMY⁴ angegeben ist, mit den hier gezeigten Kurven deutet an, daß engste Beziehungen zwischen der

⁴ H. REMY, Lehrb. d. Anorg. Chemie, Bd. 2, 2. u. 3. Aufl., S. 713, Leipzig 1942.

Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung und den katalytischen Vorgängen bestehen müssen, wie schon von anderer Seite dargelegt ist^{5,6}.

Außerlich verschieden von den zwei vorangegangenen Versuchsreihen mit Metalloxyden verliefen die Untersuchungen mit Zinkoxyd und Aluminiumoxyd. Einmal zeigt das Aluminiumoxyd für sich allein nach der Röntgenbestrahlung schon eine beträchtliche Emission, zum anderen lag das Aluminiumoxyd einmal als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor, bei einer anderen Versuchsreihe als $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lag als Merck-Aluminiumoxyd, wasserfrei, reinst, vor, während das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Form

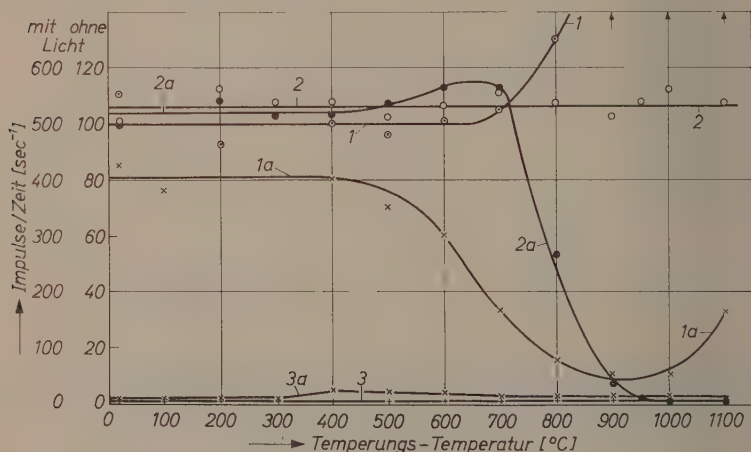


Abb. 10. ZnO und Al_2O_3 . Röntgenbestrahlung wie in Abb. 8. Kurve 1: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Kurve 1a: Gemisch von ZnO und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; beide mit Licht, 1,5 A. Kurve 2: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Kurve 2a: Gemisch von ZnO und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; beide ohne Licht. Kurve 3: ZnO ohne Licht; Kurve 3a: ZnO mit Licht, 1,5 A.

von „Optiker-Schmirgel Nr. 10“ benutzt wurde, das vorher noch bei 1100°C 3 Stunden lang getempert war. In der Abb. 10 sind die erhaltenen Kurven wiedergegeben. Die Kurven 3 und 3a beziehen sich auf ZnO , wobei Kurve 3 die spontane Emission, 3a die Emission bei Stimulierung mit Licht angibt. Kurve 1 zeigt die Emission an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Licht. Wie schon früher gezeigt wurde, steigt die Emission nach einer Temperung oberhalb von 700°C stark an, da die Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ einsetzt⁷. Bei einer Mischung dieser Substanz mit ZnO fällt

⁵ H. NASSENSTEIN und R. MENOLD, Acta physica austriaca 10 (1957) 453.

⁶ R. MENOLD, Z. Physik 157 (1960) 499.

⁷ J. KRAMER, Acta physica austriaca 10 (1957) 396.

die Emission schon bei einer Temperung über 400°C ab, was nur durch eine Reaktion zwischen beiden Substanzen gedeutet werden kann; Kurve 1a gibt den Verlauf der Emission in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur wieder. Der Wiederanstieg der Kurve oberhalb einer Temperungstemperatur von 900°C ist auf einen Rest von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zurückzuführen, der in diesem Temperaturbereich in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ übergeht. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigt nach Röntgenbestrahlung auch ohne Stimulierung durch Licht schon eine besonders große Exoelektronenemission. Da bei der Temperung keine strukturellen Änderungen auftreten, verläuft die Emissionskurve in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur horizontal — Kurve 2. Bei der Mischung zwischen ZnO und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ setzt wieder oberhalb von ca. 400°C eine Reaktion ein, die in diesem Falle die Störstellenkonzentration und damit die Exoelektronenemission zunächst noch vergrößert — Kurve 2a. Oberhalb von 700°C fällt diese Kurve steil ab, die normale Oberfläche des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ verschwindet infolge der Reaktion mit dem ZnO . Ein Wiederanstieg der Kurve 2a oberhalb von 900°C ist im Gegensatz zur Reaktion mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nicht möglich. Wenn die Kurve infolge unvollständiger Reaktion den Nullwert nicht erreicht hätte, könnte sie nur horizontal weiterlaufen.

Ein Vergleich der aus den Abb. 8 bis 10 entnommenen Reaktionstemperaturen mit den nach anderen Methoden ermittelten zeigt auf, daß diese in allen drei Fällen wesentlich tiefer liegen. Definiert man

Tabelle 1

ZnO +	t_1 $^{\circ}\text{C}$	t_2 $^{\circ}\text{C}$	t_3 $^{\circ}\text{C}$
TiO_2	100	650	700
Fe_2O_3	200	500	500–600
Al_2O_3	400	900	700

als Reaktionstemperatur diejenige, bei der mit Sicherheit eine Änderung der Exoelektronenemission infolge der Temperung zu erkennen ist, so könnte man für die drei Fälle die in Tab. 1, Spalte 2, angegebenen Werte t_1 annehmen. Als Ende der Reaktionen sind die Temperaturen t_2 in Spalte 3 den Kurven entnommen, wobei die sekundären Maxima der Abb. 8 und 9 nicht berücksichtigt sind. In Spalte 4 sind die Werte t_3 angegeben, die von HEDVALL als Beginn der

Reaktion angegeben sind, wobei von HEDVALL ausdrücklich darauf hingewiesen wird, daß „diesen Temperaturen keine Bedeutung im Sinne exakter physikalischer Größen zukommt“⁸. Immer ist eine Angabe über den Beginn einer Reaktion eine Funktion der Empfindlichkeit der angewandten Untersuchungsmethode. Aus diesem Grunde ist es nicht verwunderlich, daß bei Untersuchungen mit Exoelektronen, bei denen nur dünne Oberflächenschichten erfaßt werden, sehr niedrige Reaktionstemperaturen ermittelt werden.

Es ist auffällig, daß die nach konventionellen Methoden festgestellten Temperaturen t_3 für den Beginn der Reaktion ungefähr mit den Temperaturen zusammenfallen, bei denen mit Exoelektronen schon das Ende der Reaktion oder ein starkes Abfallen der Emission zu erkennen ist. Es dürfte das auf den Umstand zurückzuführen sein, daß bei den Untersuchungen mit Exoelektronen für den Beginn der Reaktion Platzwechsel ausreichen, während etwa bei einer Untersuchung mit Röntgenstrahlen nach DEBYE-SCHERRER schon so dicke Schichten vorliegen müssen, daß der dabei erfaßte Vorgang durch die Diffusion bedingt ist. Die durch Platzwechsel eingeleitete Reaktion wäre demnach abgeschlossen, wenn die Diffusion und damit die Weiterführung der Reaktion einsetzt.

Es sei am Schluß ausdrücklich betont, daß die in dieser Arbeit als Beispiele gegebenen Untersuchungen mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlungen an Luft getempert und im Spitzenzähler mit Luftfüllung untersucht wurden. Es ist daher die Möglichkeit nicht sicher auszuschließen, daß Folgereaktionen die Änderungen der Temperung überdecken. Wie in der vorangegangenen Arbeit (I) an einigen Beispielen gezeigt, können mit passenden Geräten, die eine Untersuchung im Hochvakuum und bei tiefen Temperaturen ermöglichen, auch die hier beschriebenen Versuche in ähnlicher Weise ausgeführt werden, wobei dann auch noch über den Gang der Reaktion Aufschluß erhalten werden kann.

Für die großzügige Unterstützung auch dieser Arbeit sei der Research Corporation, New York, auf das beste gedankt, ebenso Herrn Oberinspektor H. LESCHE, der viele der benutzten Geräte konstruiert und gebaut hat, und Frau CH. OSWALD, die mit großer Geduld und Sorgfalt die Messungen ausführte.

⁸ J. HEDVALL, ARVID: Einführung in die Festkörperchemie, S. 257ff., Braunschweig 1952.

Berechnung von Aktivierungsenergien

Teil I. Einführung*

Von

WALTHER KLEINPAUL**

*Herrn Prof. Dr. Alfred Magnus zur 80. Wiederkehr seines Geburtstages
in dankbarer Verehrung gewidmet*

(Eingegangen am 9. Juni 1960)

Die Einführung behandelt zur Abgrenzung und zum Verständnis des Themas Fragen wie mögliche Elementarprozesse, Aussagewert gemessener und berechneter Aktivierungsenergien, Einfluß von Temperatur und Druck und scheinbare Aktivierungsenergie zusammengesetzter Reaktionen. Die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Druck ist in erster Näherung der Volumenänderung bei der Aktivierung am absoluten Nullpunkt gleich. Die wahre Aktivierungsenergie ist auch nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit im Mittel um $R \cdot T/2$ kleiner als die gemessene (ARRHENIUSsche). Chemische Elementarprozesse sind nur mit zwei, drei und vier reagierenden Zentren möglich.

1. Begrenzung des Themas

In unserem Jahrzehnt ändert sich die Blickrichtung in den Chemiewissenschaften immer mehr von den Strukturen und Eigenschaften der chemischen Verbindungen auf die Umwandlung dieser Stoffe. Es sei hier nur an die zahlreichen Aufklärungen von Reaktionsmechanismen in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen^{1,2} und die Fortschritte in der technischen Reaktionsführung³, der Kinetik in offenen Systemen, erinnert.

* Teil der Dissertation an der naturwissenschaftlichen Fakultät in Frankfurt a. M. unter Leitung von Prof. Dr. HERMANN HARTMANN, dem der Verfasser für die Themenstellung zu besonderem Dank verpflichtet ist.

** Anschrift: München 42, Behamstraße 10.

¹ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 6. Aufl., Leipzig 1949.

² C. K. INGOLD, Structure and mechanism in organic chemistry, 1952.

³ K. WINNACKER und L. KÜCHLER, Chemische Technologie, 1. Band, 1958.

Bei der Umwandlung von Radikalen, Ionen und Molekülen erhebt sich stets die Frage nach der Geschwindigkeit solcher Abläufe. Es fällt dabei die meist starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Schon VAN'T HOFF weist 1884⁴ darauf hin, daß in Analogie zur Temperaturabhängigkeit der chemischen Gleichgewichte ein exponentieller Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Geschwindigkeitskonstante zu erwarten ist. So hat seit den Anfängen der Kinetik die mit der Temperatur im Exponentialfaktor zwangsläufig verknüpfte Energiegröße besondere Beachtung gefunden.

ARRHENIUS deutet 1889⁵ diese Energie als „Reaktionswärme“ bei der Bildung nicht faßbarer, „wirklich reagierender Teilchen“ aus den gewöhnlichen, sich stoßenden, was heute noch gelten kann. Danach liegen von Anfang an Gleichgewichtsvorstellungen der Erklärung des energetischen Geschehens bei chemischen Umwandlungen zugrunde. Aber nur eine molekularphysikalische Behandlung erscheint sinnvoll, da eine chemische Umwandlung die „Begegnung“ von Teilchen voraussetzt, was der Inhalt des ersten reaktionskinetischen Postulats ist. Das hat zur Folge, daß die „Aktivierungswärme“, wie TRAUTZ⁶, oder die „kritische Energie“, wie MARCELIN⁷ die für die Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen maßgebende Energie benennt, nur für „Elementarprozesse“ definiert sein kann. Die Vorstellung über die „aktivierten Teilchen“, die auf Grund der MAXWELL-BOLTZMANNschen Energieverteilung die zur chemischen Umwandlung notwendige „kritische“ Mindestenergie besitzen, hat alsbald das Bedürfnis geweckt, die Aktivierungsenergie chemischer Prozesse nicht nur aus kinetischen Untersuchungen zu gewinnen, sondern dies auch auf dem Wege über die energetische Wechselwirkung der reagierenden Teilchen zu versuchen. Die 1929 zuerst von seiten der Quantenmechanik durch LONDON⁸ einsetzende Bemühung um die Berechnung der Aktivierungsenergien mit Hilfe molekularphysikalischer Daten ist Gegenstand einer Reihe von Veröffentlichungen, die mit diesem Teil beginnt.

Wir fassen hier den Begriff der chemischen Umwandlung etwas enger als sonst üblich, indem wir solche Prozesse ausschließen, bei

⁴ J. H. VAN'T HOFF, *Etudes dynamique chimique*, Amsterdam, 1884.

⁵ S. ARRHENIUS, *Z. physik. Chem.* **4** (1889) 226.

⁶ M. TRAUTZ, *Z. anorg. Chem.* **102** (1918) 81.

⁷ R. MARCELIN, *Ann. Physique* **3** (1915) 120.

⁸ F. LONDON, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **35** (1929) 552.

denen nur Elektronen übertragen werden, die Lage der Atomkerne sich aber nicht wesentlich ändert. Es werden also Redoxprozesse, die ohne Umwandlung von Atomverbänden ablaufen, nicht behandelt⁹. Vermerkt sei, daß ein weiteres Postulat lautet, daß die Elektronen der Atomhüllen vorhandenen Bewegungen der Kerne augenblicklich folgen. Das hat zur Folge, daß sich die Energieniveaus reagierender Systeme stetig mit den Atomlagen ändern. So verharret im Gegensatz zu physikalischen Prozessen bei chemischen Umwandlungen das reagierende System im jeweiligen Quantenzustand (WIGNERSche Spinnerhaltungsregel: Die Multiplizität des Systems bleibt unverändert). Solche Prozesse nennt man isoelektronisch oder adiabatisch. Die Photodissoziation zum Beispiel würde demnach aus einem physikalischen Prozeß, der Elektronenanregung durch ein Photon, und einem chemischen Prozeß, der Dissoziation der angeregten Bindung im Molekül, bestehen. Zu beachten ist schließlich, daß der so gefaßte Begriff der chemischen Umwandlung an das Vorhandensein zumindest einer kovalenten Bindung geknüpft ist, die gebildet oder gelöst wird. Ein Ionenpaar verkörpert demnach zwei chemische Individuen.

2. Zusammengesetzte Reaktionen

Wir wissen heute, daß die Minderheit chemischer Reaktionen aus nur einer Sorte von Prozessen zwischen Molekülen, Radikalen oder Ionen besteht, während die Mehrheit nicht nur Rückprozesse einschließt, sondern auch Parallel- und Folgeprozesse. Bei solchen zusammengesetzten Reaktionen liefert die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen keine echte Aktivierungsenergie, sondern die algebraische Summe aus der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden, d. h. langsamsten Teilprozesses und den Reaktionsenthalpien aller vorgelagerten Teilprozesse. Die „scheinbare“ Aktivierungsenergie zusammengesetzter Reaktionen kann deswegen auch negative Werte annehmen, während die echte Aktivierungsenergie von Elementarprozessen notwendigerweise eine positive Größe ist. Nur wenn der erste Teilprozeß geschwindigkeitsbestimmend ist, mißt man eine echte Aktivierungsenergie, nämlich die dieses ersten Prozesses.

Es sei hervorgehoben, daß im allgemeinen nicht die größte Zunahme der inneren Energie des reagierenden Systems auf dem Wege

⁹ R. A. MARCUS, J. chem. Physics 24 (1956) 966.

mit der geringst möglichen Zunahme als scheinbare Aktivierungsenergie zusammengesetzter Reaktionen gemessen wird, weil der allein in Erscheinung tretende langsamste Teilprozeß der mit der kleinsten Geschwindigkeitskonstante ist und diese Konstanten nicht nur exponentiell von der Aktivierungsenergie abhängen, sondern auch dem in der ARRHENIUSschen Näherung temperaturunabhängigen Häufigkeitsfaktor proportional sind. Dadurch sind Prozesse möglich, die trotz kleinerer Aktivierungsenergie langsamer verlaufen.

Die kinetischen Untersuchungen zeigen nun, daß in der Regel bei vergleichbaren Prozessen dem kleineren Häufigkeitsfaktor die kleinere Aktivierungsenergie zugeordnet ist und umgekehrt, so daß sich die Geschwindigkeitskonstante relativ wenig ändert. Diesen „Kompensationseffekt“ hat CREMER 1929^{10,11} zum erstenmal beobachtet. An anderer Stelle wird gezeigt, warum der Kompensationseffekt bei Reaktionen in und an kondensierten Phasen auftritt, während man bei Reaktionen ohne Medium nur eine mehr oder minder lose Korrelation zwischen Häufigkeitsfaktor und Aktivierungsenergie wahrnimmt. Die Kompensationsregel führt bei zusammengesetzten Reaktionen dazu, daß es Temperaturbereiche geben kann, in denen verschiedene Teilprozesse geschwindigkeitsbestimmend sind. Dazwischen gibt es Übergangsbereiche der Temperatur, in denen kein einfacher exponentieller Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und ARRHENIUSscher Aktivierungsenergie besteht.

Die scheinbare Aktivierungsenergie zusammengesetzter Reaktionen kann also innerhalb eines größeren Temperaturbereiches nicht nur verschiedene diskrete Werte annehmen, sondern sich auch stetig mit der Temperatur ändern, ja sogar negativ werden. Eine stärkere Temperaturabhängigkeit der nur in der ARRHENIUSschen Näherung konstanten Aktivierungsenergie weist darum immer auf das Vorliegen einer zusammengesetzten Reaktion hin. Beim Vergleich gemessener Aktivierungsenergien mit den aus molekularphysikalischen Daten berechneten ist also Vorsicht geboten.

Die Aufklärung von Reaktionsmechanismen kann nicht ausschließlich mit Hilfe kinetischer Experimente geschehen, sondern neben anderen physikalisch-chemischen Untersuchungen erscheint es wünschenswert, die Geschwindigkeit in Frage kommender Elementarprozesse mittels bekannter nichtkinetischer Größen berechnen

¹⁰ E. CREMER, *Z. physik. Chem.* **144** (1929) 231.

¹¹ E. CREMER, *Advances in catalysis* **7** (1955) 75.

zu können. Dies ist deshalb wichtig, weil solche Teilprozesse für sich allein experimentell oft nicht zugänglich sind. Wenn hier die Möglichkeiten zur Berechnung der Aktivierungsenergien chemischer Elementarprozesse aufgezeigt werden, so geschieht dies nicht nur, um unsere Kenntnis über die energetischen Verhältnisse bei solchen Prozessen zu fördern, sondern auch, um eine Hilfe für die Aufklärung zusammengesetzter Reaktionen zu geben.

3. Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie

Wenn man den Ablauf chemischer Reaktionen über einen weiten Druckbereich hinweg untersucht, so kann man feststellen, daß die Geschwindigkeitskonstanten sehr schwach druckabhängig sind. Es erhebt sich nun die Frage, inwieweit davon die Aktivierungsenergien beeinflußt werden. Um die Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie abzuschätzen, stellen wir uns auf den Standpunkt, daß Gleichgewicht zwischen aktiviertem und Ausgangszustand herrscht. Die Aktivierungsenergie E ist dann als Enthalpieänderung aufzufassen, für deren Druckabhängigkeit die Thermodynamik den Ausdruck liefert:

$$(\partial E / \partial P)_T = \Delta V^\ddagger - T \cdot (\partial \Delta V^\ddagger / \partial T)_P. \quad (1)$$

ΔV^\ddagger ist der Unterschied im Eigenvolumen der reagierenden Systeme zwischen aktiviertem und Ausgangszustand, gegebenenfalls unter Einschluß von Solvathüllen. Die räumliche Ausdehnung der aktivierten Komplexe ist nach den noch zu behandelnden Berechnungsmethoden für die Aktivierungsenergie im Prinzip angebar. Das Gesamtvolumen, das die reagierenden Teilchen (vor der Reaktion) einnehmen, läßt sich aus molekularphysikalischen Daten ermitteln. Es handelt sich jetzt darum, die Temperaturabhängigkeit der Volumenänderung bei der Aktivierung abzuschätzen.

Es gibt eine kritische Temperatur T_k , bei der die mittlere thermische Energie der reagierenden Systeme mit der „kritischen Energie“, die zum Prozeßablauf notwendig ist, identisch wird. Zur Bildung des aktivierten Komplexes ist dann keine Energie aufzuwenden, was nach den Vorstellungen der klassischen Mechanik bedeutet, daß die Volumenänderung im reagierenden System null wird.

$$\Delta V^\ddagger(T_k) = 0. \quad (2)$$

Man kann nun einen mittleren Temperaturquotienten der Volumenänderung bei der Aktivierung angeben, wenn man für die Volumenänderung am absoluten Nullpunkt der Temperatur ΔV_0^\ddagger schreibt:

$$(\partial \Delta V^\ddagger / \partial T)_P = - \Delta V_0^\ddagger / T_k. \quad (3)$$

Durch Kombination mit Gl.(1) findet man schließlich für den Druckquotienten der Aktivierungsenergie

$$(\partial E / \partial P)_T = \Delta V_0^\ddagger, \quad (4)$$

was im Einklang mit dem NERNSTSchen Wärmetheorem steht, das besagt, daß am absoluten Nullpunkt der Temperatur das Entropieglied verschwindet. Gibt man die Aktivierungsenergie in kcal/Mol, den Reaktionsdruck in atm und die Volumenänderung der Aktivierung in \AA^3 je reagierendes System an, so ist die rechte Seite der Gl.(4) mit dem Faktor $1,41 \cdot 10^{-5}$ zu verstehen. Wenn man bedenkt, daß ΔV_0^\ddagger in der Größenordnung von 10 \AA^3 liegt, so folgt daraus eine sehr geringe Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie. Bei einem Druckunterschied von 1000 atm z.B. ändert sich die Aktivierungsenergie danach nur um etwa 0,1 kcal/Mol.

In diesem Zusammenhang fragt es sich, wie das Ergebnis nach Gl.(4) zur Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k steht, die EVANS und POLANYI 1936¹² abgeleitet haben.

$$(\partial \ln k / \partial P)_T = - \Delta V^\ddagger / R \cdot T. \quad (5)$$

Wenn man die Temperaturabhängigkeit der Volumenänderung der Aktivierung nach Gl.(3) in der integrierten Form zugrunde legt,

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_0^\ddagger (1 - T/T_k), \quad (6)$$

so findet man Gl.(4) in Übereinstimmung mit Gl.(5). Dann gilt aber für die Druckabhängigkeit des Häufigkeitsfaktors H in dieser Näherung:

$$(\partial \ln H / \partial P)_T = \Delta V_0^\ddagger / R \cdot T_k. \quad (7)$$

Ohne die Gaskonstante R im Nenner der rechten Seite von Gl.(7) stellt diese den Ausdruck für die Druckabhängigkeit der Aktivierungsentropie $(\partial \Delta S^\ddagger / \partial P)_T$ dar, wie sie in der „Theorie der absoluten Re-

¹² M. G. EVANS and M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1333.

aktionsgeschwindigkeit“ definiert wird¹³. LAIDLER hat 1956 gezeigt¹⁴, daß bei Anwendung der Thermodynamik auf chemische Prozesse die Druckabhängigkeit der Aktivierungsentropie mit umgekehrtem Vorzeichen der Temperaturabhängigkeit der Volumenänderung bei der Aktivierung entspricht [siehe Gl.(3)], und experimentelle Ergebnisse anderer Autoren dahingehend ausgewertet. Er findet innerhalb der Meßbereiche (bis zu 12 000 kg/cm²) konstante Werte für den partiellen Differentialquotienten des Aktivierungsvolumens nach der Temperatur, was die Annahme einer linearen Temperaturabhängigkeit des Aktivierungsvolumens, wie hier geschehen [siehe Gl.(6)], rechtfertigt.

4. Einfluß der Temperaturunabhängigkeit des Häufigkeitsfaktors auf die Aktivierungsenergie

Wenn man von einer stärkeren Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie bei zusammengesetzten Reaktionen absieht, so findet man auch bei einem Elementarprozeß über einen größeren Temperaturbereich hinweg eine geringe Änderung der ARRHENIUSschen Aktivierungsenergie E_g . Es ist bekannt, daß dies von der geringen, aber andersartigen Temperaturabhängigkeit des Häufigkeitsfaktors H herrührt. Wendet man mit TRAUTZ¹⁵ die klassische Stoßtheorie auf chemische Elementarprozesse an, so ergibt sich, daß die „wahre“, in dieser Näherung nunmehr temperaturkonstante Aktivierungsenergie E wie folgt mit der gemessenen zusammenhängt:

$$E = E_g - R \cdot T/2. \quad (8)$$

Nach der klassischen Stoßtheorie ist der Häufigkeitsfaktor der Stoßzahl Z gleichzusetzen, die der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist.

Es interessiert nun, ob das Korrekturglied in Gl.(8) den Faktor $1/2$ auch im Rahmen der „Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit“¹³ besitzt. Nach dieser Theorie kann man für den Häufigkeitsfaktor den Ausdruck schreiben:

$$H = (K \cdot T/h) (f_r^2/f_i^3) (f_s/f_r)^x. \quad (9)$$

In Gl.(9) bedeuten K die BOLTZMANN-Konstante, h das PLANCKsche Wirkungsquantum und f die statistische Zustandssumme einer

¹³ M. G. EVANS and M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 875.

¹⁴ K. LAIDLER, Discuss. Faraday Soc. **22** (1956) 88.

¹⁵ M. TRAUTZ, Z. anorg. Chem. **96** (1916) 1.

mechanischen Operation unabhängig davon, ob sich diese auf einen Reaktionspartner oder den aktivierten Komplex bezieht. Die Indizes t , r und s stehen für die mechanischen Operationen Translation, Rotation und Schwingung. Der Exponent x kann die ganzzahligen Werte von 0 bis 5 annehmen, die von der Anzahl der Atome in den reagierenden Teilchen abhängen und davon, ob die reagierenden Zentren im aktivierten Komplex linear oder gewinkelt angeordnet sind. Die beiden ersten Klammerausdrücke in Gl.(9) sind mit der Stoßzahl Z identisch, der letzte Klammerausdruck bedeutet den sterischen Faktor P in der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit und die beiden letzten Klammerausdrücke geben den Exponentialfaktor der Aktivierungsentropie wieder.

Es fragt sich nun, in welcher Weise die einzelnen Arten der Zustandssummen von der Temperatur abhängen. In der statistischen Thermodynamik ergeben sich die folgenden Proportionalitäten zur absoluten Temperatur:

$$\begin{aligned} \text{a) } f_t &\sim T^{1/2} \\ \text{b) } f_r &\sim T^{1/2} \\ \text{c) } T^0 (K \cdot T \ll h \cdot \nu) &\sim f_s \sim T^1 (h \cdot \nu \ll K \cdot T). \end{aligned} \quad (10)$$

Bei der Zustandssumme f_s für Schwingungen sind zur Vereinfachung nur die beiden Grenzwerte angegeben, da f_s in nicht leicht zu übersehender Weise von der Temperatur abhängt. In Gl.(10c) bedeutet ν die Grundfrequenz der betreffenden Schwingung. Setzen wir die Temperaturfunktionen für f_t und f_r in Gl.(9) ein, so sehen wir, daß die beiden ersten Klammerausdrücke, die der Stoßzahl Z entsprechen, auch in der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Temperatur proportional sind. Der letzte Klammerausdruck, der für den sterischen Faktor P steht, zeigt nun für die beiden Grenzfälle des Verhältnisses der Schwingungsfrequenz ν zur Reaktionstemperatur T die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$T^{-x/2} (K \cdot T \ll h \cdot \nu) \sim (f_s/f_r)^x \sim T^{x/2} (h \cdot \nu \ll K \cdot T). \quad (11)$$

Unter Berücksichtigung der Grenzwerte der Gl.(11) resultiert nunmehr an Stelle der Gl.(8) die Beziehung:

$$\begin{aligned} E &= E_g - (R \cdot T/2) (1 \pm x) \\ &+ \text{für } h \cdot \nu \ll K \cdot T \quad 0 \leq x \leq 5. \\ &- \quad K \cdot T \quad h \cdot \nu \end{aligned} \quad (12)$$

Für die beiden speziellen Fälle x gleich 2 und 3 kommt DUNOYER 1950¹⁶ zum gleichen Ergebnis.

Wir können noch einen Schritt weitergehen und abschätzen, welches Verhältnis zwischen Schwingungsfrequenzen und Reaktionstemperatur im allgemeinen vorkommt, ob vielleicht ein Grenzfall, $h \cdot \nu \ll K \cdot T$ oder $K \cdot T \ll h \cdot \nu$, realisiert ist und damit konkret ausgesagt werden kann, welcher Temperaturfunktion der sterische Faktor P (siehe Gl. 11) proportional ist. Für die Schwingungsfrequenzen findet man nur Wellenzahlen zwischen 50 (Torsionsschwingung im SnJ_4) und 4000 (Valenzschwingung im H_2) cm^{-1} . Die Reaktionstemperaturen schwanken zwischen 200 und 1800°K (unter Ausschluß der reinen Pyrolysen hat die höchste Reaktionstemperatur die Umsetzung $2 CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3 H_2$). Viel wesentlicher ist aber die Tatsache, daß bei steigender Temperatur Bindungen mit höheren Schwingungsfrequenzen reagieren und somit die Werte für ν und T parallel laufen. Das fragliche Verhältnis bewegt sich maximal in den engen Grenzen:

$$0,4 < h \cdot \nu / K \cdot T < 3. \quad (13)$$

Man kann also das Verhältnis aus Schwingungsenergie und thermischer Energie praktisch gleich eins setzen, was die Mitte zwischen den in Gl. (11) angegebenen Grenzen bedeutet. Daraus folgt, daß in der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit der sterische Faktor P praktisch temperaturunabhängig und der Häufigkeitsfaktor H wie in der klassischen Stoßtheorie der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist. An die Stelle der Gl. (12) kann also wieder Gl. (8) treten.

5. Zahlenwerte der Aktivierungsenergie

Wenn man sich mit der Berechnung von Aktivierungsenergien aus molekularphysikalischen Daten befaßt, taucht die Frage auf, wie genau die ermittelten Werte sein müssen, damit man Unterschiede in den zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten feststellen kann. Um zu beurteilen, wie unsicher Werte von Aktivierungsenergien sein dürfen, wollen wir die Differenz aus den Aktivierungsenergien einer sehr schnellen und einer sehr langsamen Reaktion bestimmen. Unter einer sehr schnellen Reaktion verstehen wir dabei eine solche, bei der

¹⁶ J.-M. DUNOYER, Comptes rendues **23** (1950) 840.

die Ausgangskonzentration eines Reaktionspartners innerhalb einer Sekunde auf den e-ten Teil gesunken ist, während wir für eine sehr langsame Reaktion annehmen wollen, daß die Ausgangskonzentration eines Reaktionsteilnehmers erst nach einer Woche auf den e-ten Teil abgefallen ist. Auf Grund des Zeitgesetzes erster Ordnung ergibt das für die Geschwindigkeitskonstante k im ersten Fall etwa den Wert 1 sec^{-1} , im zweiten Fall 10^{-6} sec^{-1} .

Unter Benutzung der ARRHENIUSSchen Beziehung kann man allgemein für den Unterschied in den Aktivierungsenergien zweier zu vergleichender Reaktionen, die darum im gleichen Temperaturbereich vermessen werden, den Ausdruck schreiben:

$$\Delta E (\text{kcal/Mol}) = 0,00457 \cdot T \cdot \Delta \lg (H/k). \quad (14)$$

Legt man nun eine mittlere Reaktionstemperatur von 300°K zugrunde und setzt die k -Werte für die beiden extremen Reaktionen ein, so resultiert aus Gl. (14) die Beziehung:

$$\Delta E = 8,2 + 1,37 \cdot \Delta \lg H. \quad (15)$$

Wenn man auch den Kompensationseffekt berücksichtigt, der bewirkt, daß mit der größeren Aktivierungsenergie auch der höhere Häufigkeitsfaktor verknüpft ist, so bleibt der Unterschied in den Aktivierungsenergien zweier Reaktionen, die unter den gleichen Bedingungen so langsam bzw. so schnell verlaufen, daß sie gerade noch meßbar sind, in der Größenordnung von 10 kcal/Mol . Das bedeutet, daß Aktivierungsenergien höchstens mit einem Fehler in der Größenordnung von 1 kcal/Mol behaftet sein dürfen. Jede Berechnung von Aktivierungsenergien aus nichtkinetischen Daten hat also nur Sinn, wenn dieses Maß eingehalten werden kann.

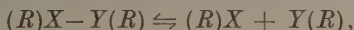
Es fragt sich nun, wie groß die Genauigkeit gemessener Aktivierungsenergien ist. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante läßt sich die Aktivierungsenergie in günstigen Fällen auf $\pm 0,1 \text{ kcal/Mol}$ bestimmen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß dies nur bei Konstanz auch derjenigen Versuchsbedingungen gilt, die nicht in den kinetischen Gleichungen in Erscheinung treten. So kann man im Durchschnitt mit einem Fehler von $\pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$ rechnen. In schwierigen Fällen wird dieser Fehler aber bis zu einigen kcal/Mol betragen. Daraus ersieht man, daß die Aktivierungsenergie chemischer Elementarprozesse eine vergleichsweise ungenau bestimmbare Größe ist.

6. Einteilung der Elementarprozesse

Bei der energetischen Behandlung von Elementarprozessen mit Hilfe der Wechselwirkung reagierender Teilchen ist eine andere Einteilung, als in der Kinetik üblich, zweckmäßig. Das Wesentliche an einem chemischen Prozeß ist, daß irgendwelche „Bindungen“ gelöst oder geknüpft werden. Dabei ändern Atome paarweise ihre gegenseitige Lage. Da „reagierende Atome“ oft Teil eines molekularen Gebildes sind, spricht man besser von „reagierenden Zentren“. So lassen sich die chemischen Elementarprozesse sehr einfach nach der Zahl der reagierenden Zentren einteilen.

Den Begriff der reagierenden Zentren hat die POLANYISCHE Schule geprägt, während sich die SEMENOV-Schule¹⁷ um die Einteilung der Elementarprozesse nach diesem Begriff bemüht. Hier wird die Einteilung konsequent durchgeführt, und nach dem Prinzip, daß unter widerspruchsfreien Deutungen die einfachste die wahrscheinlichste ist, ergibt sich, daß man zur Erklärung von Reaktionsmechanismen mit Zwei-, Drei- und Vierzentrenprozessen auskommt. Es sei hervor-gehoben, daß sich diesem Schema auch Umwandlungen von Mehrfachbindungen zwanglos einordnen. Ferner ist zu erwähnen, daß man die Solvation von Ionen, wenn solche an einem Elementarprozeß beteiligt sind, getrennt berücksichtigen kann.

Der Zweizentrenprozeß hat die Gestalt



wobei die Hinreaktion entweder eine Homolyse oder Heterolyse darstellt, während die Rückreaktion entweder eine Atom- und Radikalrekombination oder eine Ionenrekombination und Komplexbildung verkörpern kann. An einem solchen Prozeß sind immer zwei Elektronen beteiligt, wobei eine Bindung entweder gelöst oder geknüpft wird.

Der Dreizentrenprozeß stellt eine Substitution von der Form

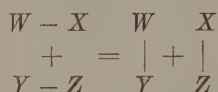


dar und ist in seinem Hin- und Rückmechanismus gleich. Wenn am mittleren Zentrum Y ein Rest R sitzt, wird für den Ablauf eine Umlagerung dieses Restes erforderlich, die bei entsprechender räumlicher Anordnung und passenden Größenverhältnissen der Atome zu einer sterischen Hinderung führt. Bei jedem Austauschprozeß wird eine

¹⁷ N. N. SEMENOV, Angew. Chem. 69 (1957) 770.

Bindung gelöst und eine andere geknüpft. Dabei beteiligen sich bei einer radikalischen Substitution drei Elektronen, während dies bei einem ionogenen Austausch zwei oder vier sind, je nachdem ob es sich um eine elektro- oder nukleophile Substitution handelt.

Der seltene Vierzentrenprozeß ist von der Art



und im Hin- und Rückmechanismus gleich. Dabei werden, sofern man Systeme mit konjugierten Mehrfachbindungen ausschließt, zwei Bindungen gelöst und zwei andere geknüpft, wobei sich vier Elektronen beteiligen. Oft wird man jedoch den wahren Sachverhalt mit einer Reaktionsfolge aus Zweizentrenprozeß (Dissoziation der leichter trennbaren Bindung), Dreizentrenprozeß (Austausch von Molekülbruchstücken an der schwerer dissoziierbaren Bindung) und Zweizentrenprozeß (Rekombination der beiden übrigen Bruchstücke) eher treffen.

Der zweite Teil der Abhandlung wird eine kritische Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiet der Berechnung von Aktivierungsenergien chemischer Elementarprozesse aus molekularphysikalischen Daten bringen.

Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern

II. Metall-Elektroden

Von

H. GERISCHER

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. Juni 1960)

Die in der ersten Mitteilung entwickelten Prinzipien für den Elektronenübergang werden auf Metalle angewandt. Es wird der Zusammenhang mit einer vereinfachten Behandlung dieses Prozesses aufgezeigt, bei der man so vorgeht, als ob der Elektronenübergang gerade auf der Höhe des Fermi-niveaus im Festkörper erfolge.

Die im ersten, allgemeinen Teil dieser Untersuchung¹ (als Teil I im folgenden zitiert) ausgeführten Betrachtungen werden hier auf Metalle angewendet. Wir werden zunächst den Einfluß der Aufladung auf die relative Lage der Elektronenniveaus und der Potentialschwelle diskutieren, danach den Elektronenaustausch im Gleichgewicht betrachten und anschließend den Elektronenübergang bei äußerem Stromfluß.

Eine theoretische Behandlung der Redoxreaktionen an Metallen, die ebenfalls von der GURNEYSchen Vorstellung² ausging und manche Analogien zu der hier ausgeführten Diskussion aufweist, hat bereits ESSIN³ gegeben.

¹ H. GERISCHER, Z. physik. Chem. Neue Folge **26** (1960) 223.

² R. W. GURNEY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **134** (1931) 137.

³ O. ESSIN, Acta physicochim. USSR **13** (1940) 123.

A. Lage der Energieterme und Verlauf der Potentialschwelle

1. Energieterme

Wie wir bereits in Teil I gesehen hatten, wird das Fermi-niveau der Elektronen im Metall durch die Aufladung um den Betrag $-e_0\Delta\varphi$ gegenüber der Energieskala der Elektronen im Elektrolyten verschoben. Bei einem Metall bleibt die Verteilung der Elektronen auf die vorhandenen Energiezustände auch an der Oberfläche trotz der Aufladung praktisch unverändert, da die relative Konzentrationsänderung, die zur Erzeugung der Oberflächenladung erforderlich ist, vernachlässigbar klein ist. Nehmen wir an, daß der gesamte Potential-sprung in der HELMHOLTZ-Doppelschicht erfolgt, so sind alle Elektronenterme im Metall gegenüber den Termen des Redoxelektrolyten um den Betrag $-e_0\Delta\varphi$ verschoben. Bezieht man alle Elektronenterme auf die Energieskala E des Redoxelektrolyten, so bedeutet dies, daß die Term-dichte $D(E_i)$, die beim isolierten Metall in dessen eigener Energieskala auf dem Energieniveau E_i herrschte, jetzt beim Energieniveau $E = E_i - e_0\Delta\varphi_0$ zu finden ist, was wir symbolisch ausdrücken wollen mit:

$$D(E + e_0\Delta\varphi) = D(E_i). \quad (1)$$

Entsprechendes gilt für die Besetzung der Energieterme im Metall. Das Fermi-niveau ist ebenfalls um: $-e_0\Delta\varphi$ verschoben gegenüber der inneren Energieskala des isolierten Metalles.

Die besetzten und unbesetzten Terme ergeben sich demnach zu [(vgl. I (3))]:

$$N_b(E, \Delta\varphi) = D(E + e_0\Delta\varphi) \cdot f(E - E_F) \quad (2a)$$

$$N_u(E, \Delta\varphi) = D(E + e_0\Delta\varphi) \cdot f(E_F - E), \quad (2b)$$

wobei zu setzen ist:

$$E_F = {}_0E_F - e_0\Delta\varphi. \quad (3)$$

2. Potentialschwelle

Auch die Gestalt der Energieschwelle hängt natürlich von der Aufladung ab. Wenn der Potentialsprung in der HELMHOLTZ-Doppelschicht gerade $= 0$ wäre, sollte sie etwa symmetrisch verlaufen. Entsprechend dem Potentialverlauf in der HELMHOLTZ-Doppelschicht überlagert sich ein elektrostatischer Anteil der Energie dieser Potentialschwelle. Wir wollen uns jedoch hier nicht mit einer komplizierten geometrischen Form der Potentialschwelle belasten, sondern diese

als Rechteckschwelle annähern, wie wir das im Modell des Anhanges zu Teil I bereits getan haben. Eine wichtige Ergänzung zu dem dort behandelten Modell muß jedoch noch hinzugefügt werden.

Es handelt sich dabei um die Tatsache, daß die Höhe der Potentialschwelle von dem Energieniveau abhängt, auf dem der Elektronenübergang erfolgt, d. h. je nach der Solvatationsstruktur des Redoxions verschieden ist. Man erkennt dies, wenn man sich am Potentialtopf-Modell die Entstehung der Potentialschwelle beim Übergang des

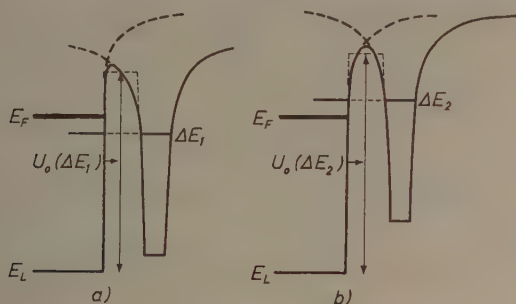


Abb. 1. Entstehung der Potentialschwelle für den Elektronenübergang an der Phasengrenze nach dem Potentialtopf-Modell

Elektrons aus dem Kraftfeld des Ions in das Kraftfeld des Metallkristalles für verschiedene Energieniveaus veranschaulicht. Das ist in Abb. 1 aufgezeichnet. Man erkennt, daß sich die Lage des Gipfels etwa proportional mit der Lage des Energieterms verschiebt. Das gleiche gilt auch für die Höhe U_0 der äquivalenten Rechteckschwelle.

Wir wollen deshalb den folgenden Ansatz für die Abhängigkeit $U_0(E)$ in unserem Modell benutzen, der sich aus den geometrischen Verhältnissen in Abb. 1 unmittelbar ergibt:

$$U_0(E, \Delta\varphi) = {}^0U(\Delta\varphi) + \gamma [E - E_{F, \text{Redox}}]; \quad (4)$$

wobei:

$$0 < \gamma < 1.$$

0U bedeutet demnach die Lage der Energieschwelle für den Elektronenübergang auf der Höhe des Fermi-niveaus im Redoxelektrolyten. 0U hängt noch von der Aufladung ab, was durch das Anfügen von $(\Delta\varphi)$ symbolisiert sein soll. γ kann in einem begrenzten Bereich

von E als konstant angenähert werden und charakterisiert die Symmetrie der Energieschwelle. Bei symmetrischer Energieschwelle muß γ bei 0,5 liegen. Selbstverständlich sind 0U und γ je nach den speziellen Redoxsystemen, das der Elektrolyt enthält, verschieden.

U_0 ist wichtig für den Übergangsfrequenzfaktor ν (vgl. I, Anhang, Gl. A 17 und A 24). Da es dort zweckmäßig war, die kinetische Energie $E_K = E - E_L$ der Elektronen im Festkörper einzuführen, wollen wir Gl. (4) noch etwas umformen in:

$$\begin{aligned} U_0(E, \Delta\varphi) &= {}^0U(\Delta\varphi) + \gamma(E_L - E_{F, \text{Redox}}) + \gamma(E - E_L) \\ &= {}^0U_L(\Delta\varphi) + \gamma E_K \end{aligned} \quad (4a)$$

mit:

$$E_K = E - E_L. \quad (5)$$

E_L ist die Energie der unteren Kante des Leitbandes.

B. Elektronenaustausch im Gleichgewicht

1. Allgemeine Diskussion

Um die Austauschstromdichte zu erhalten, haben wir die Beziehungen I (25, 29 und 32) für das Gleichgewicht auf unser Beispiel anzuwenden.

Man erhält so [unter Verwendung von (2)]:

$$\begin{aligned} j_0 &= e_0 \int_{-\infty}^{\infty} \nu(E, \Delta\varphi_0) \cdot N_b(E, \Delta\varphi_0) \cdot D_{ox}(E) dE \\ &= e_0 \int_{-\infty}^{\infty} \nu(E, \Delta\varphi_0) \cdot N_u(E, \Delta\varphi_0) \cdot D_{red}(E) dE \\ &= e_0 \int_{-\infty}^{\infty} \nu(E, \Delta\varphi_0) \cdot D_{Metall}(E + e_0 \Delta\varphi_0) \cdot D_{Redox}(E) \\ &\quad \cdot f(E - E_{F, \text{Redox}}) \cdot f(E_{F, \text{Redox}} - E) \cdot dE. \end{aligned} \quad (6)$$

Für $\nu(E, \Delta\varphi_0)$ erhalten wir gemäß der Gl. I (A 17 und A 24) zusammen mit der oben abgeleiteten Beziehung (4)

$$\begin{aligned} \nu(E, \Delta\varphi_0) &\approx \text{const.} \cdot \frac{\sqrt{\frac{m}{m_{eff}}} \cdot \sqrt{E_a E_K} \cdot \exp\left(-\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m [{}^0U_L(\Delta\varphi) - (1-\gamma) E_K]}\right)}{E_K + \frac{m}{m_{eff}} [E_a + {}^0U_L(\Delta\varphi) - (1-\gamma) E_K] + \frac{E_a \cdot E_K}{{}^0U_L(\Delta\varphi) - (1-\gamma) E_K}} \end{aligned} \quad (7)$$

Wir wollen die Bedeutung der Gl. (6) zunächst graphisch veranschaulichen. Dazu sind in Abb. 2a schematisch für ein Metall und einen Redoxelektrolyten die Dichte der besetzten und unbesetzten Terme in der Energielrelation, die dem Gleichgewicht entspricht, nebeneinandergezeichnet. In Abb. 2b ist ein Gang für $\nu(E)$ skizziert, woran man erkennen soll, daß die Abhängigkeit des ν von E verglichen mit den anderen Faktoren der Gl. (6) geringfügig ist, sofern E_K in der Größenanordnung von E_a liegt. Das ist bei Metallen für Energien in der Nähe

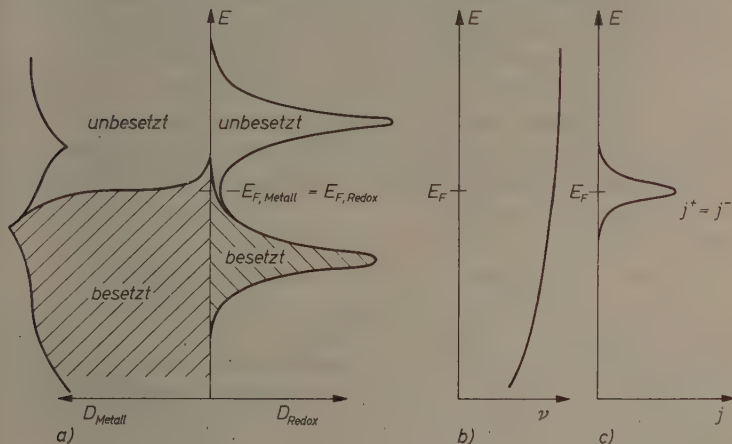


Abb. 2. a) Energietermverteilung und Besetzung mit Elektronen im Gleichgewicht als Funktion der Elektronen-Energie; b) Abhängigkeit des Frequenzfaktors ν ; c) Elektronenaustausch in Abhängigkeit von E

der Fermigrenze stets erfüllt. Wir brauchen deshalb bei der Integration der Gl. (6) auf den Faktor ν keine besondere Obacht zu geben, sondern können ihn angenähert als konstant betrachten.

Ähnlich können wir auch für $D_{Metall}(E)$ argumentieren, da die Zustandsdichte sich nur in der Nähe der Bandkanten um Größenordnungen ändert. Man erkennt also, daß für das Integral der Gl. (6) im wesentlichen die Faktoren: $D_{Redox}(E) \cdot f(E - E_F) \cdot f(E_F - E)$ entscheidend sind. Die Produktbildung der Gl. (6) ist in Abb. 2c durchgeführt. Man erhält so die Austauschströme auf den verschiedenen Energieniveaus und den gesamten Austauschstrom als Integral über alle Energieniveaus dargestellt durch die von $j_0(E)$ umschlossene Fläche.

Das Resultat dieser anschaulichen Ableitung besagt, daß der Elektronenaustausch ganz überwiegend in unmittelbarer Umgebung des Fermi-niveaus erfolgt. Die Austauschstromdichte hängt daher entscheidend von den Größen: $D_{\text{Metall}}(E_F)$ und $D_{\text{Redox}}(E_F, \text{Redox})$ ab. Die verschiedenen Metalle unterscheiden sich wohl in der Zustandsdichte in der Umgebung des Fermi-niveaus, doch sind die Unterschiede bei den meisten Metallen nicht so groß, daß sich dadurch die Austauschstromdichten um Größenordnungen ändern könnten. Es überrascht daher nicht, daß die Unterschiede in der Geschwindigkeit von Redoxreaktionen an verschiedenen Metallen kaum auf diesen Einfluß zurückgeführt werden können, zumal die spezielle Oberflächenstruktur und unterschiedliche Adsorption der Redoxkomponenten einen ähnlich großen Einfluß haben werden. Außerdem hängt noch die Übergangsfrequenz ν vom speziellen Metall ab, da die Gestalt der Energiebarriere von der Wechselwirkung zwischen dem Metall und den Ionen des Redoxsystems bestimmt wird.

Den größten Einfluß auf die Austauschstromdichten hat sicher das Redoxsystem selbst. Daß der Elektronenaustausch so stark bevorzugt in der Nähe des Fermi-niveaus erfolgt, bedeutet, daß die Solvathüllen der für den Elektronenübergang bevorzugten Ionen eine Struktur zwischen den wahrscheinlichsten Zuständen (entsprechend ${}_0Q_{\text{ox}}$ und ${}_0Q_{\text{red}}$, vgl. I, Abb. 1) der einzelnen Komponenten aufweisen, die durch thermische Aktivierung bereits in Richtung auf die normale Struktur des anderen Redox-Partners verschoben ist.

Die Austauschgeschwindigkeit hängt daher sehr stark ab von den Energiedifferenzen $\Delta E_0 - {}_0E_{\text{red}}$, bzw. ${}_0E_{\text{ox}} - \Delta E_0$, die gemäß Gl. I (8) die Wahrscheinlichkeit bestimmen, mit denen ein für den Elektronenaustausch günstiger Zustand erreicht wird.

Eine solche vorangehende chemische Aktivierung vor dem Elektronenaustausch ist auch für den Elektronenaustausch in homogener Lösung als maßgeblicher Schritt angenommen worden⁴.

Darin liegen offenbar die großen Unterschiede zwischen verschiedenen Redoxsystemen. Allerdings macht auch in diesem Fall die gleichzeitige Beeinflussung von ν durch das spezielle Redoxsystem die Erfassung des rein chemischen Effektes der Solvathülle sehr schwer, von weiteren Komplikationen wie spezifischer Adsorption und anderem ganz abgesehen.

⁴ R. J. MARCUS, B. J. ZWOLINSKI and H. EYRING, J. physic. Chem. 58 (1952) 432; R. A. MARCUS, J. chem. Physics 24 (1956) 966.

In den bisherigen Behandlungen der Redoxreaktionen durch RANGLES⁵ und MARCUS⁶ wurde ganz ausschließlich dieser letzte Faktor zu einer quasi-thermodynamischen Behandlung der Reaktionsgeschwindigkeit benutzt. Es wurde dabei angenommen, daß der Elektronenübergang nur erfolgen kann, wenn die Ionen eine bevorzugte Übergangskonfiguration erreicht haben. Das bedeutet in unserem Bilde: Es wird so getan, als ob alle Elektronenübergänge auf dem Fermi-niveau stattfänden. Selbstverständlich kann auch dann noch der individuelle Charakter des Metalls durch unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten der Elektronen zwischen dem Metall und dem Übergangszustand der Redoxionen berücksichtigt werden.

Wir wollen überprüfen, wieweit eine solche Behandlung unseren Betrachtungen äquivalent ist. Dazu werden wir abschätzen, wie breit das Energieintervall ist, innerhalb dessen der Elektronenaustausch im wesentlichen erfolgt.

2. Näherungsrechnung

Für diese Abschätzung wollen wir die Integration der Gl. (6) unter sehr vereinfachten Annahmen ausführen. Wir wollen annehmen, daß $D(E)$ und $\nu(E)$ durch ihren Wert beim Fermi-niveau als konstant anzunähern seien. Für D_{Redox} wollen wir näherungsweise annehmen, daß gelte:

$$D_{Redox}(E) \approx \frac{1}{2} D(E_{F, Redox}) \left\{ \exp \left[(1 - \alpha) \frac{E - E_{F, Redox}}{kT} \right] + \exp \left[-\alpha \frac{E - E_{F, Redox}}{kT} \right] \right\} \quad (8)$$

$$= D_{ox}(E - E_{F, Redox}) + D_{red}(E - E_{F, Redox}).$$

Dabei ist $D(E_{F, Redox})$ die Zustandsdichte beim Fermi-niveau (vgl. Abb. 2). α liegt zwischen 0 und 1 (etwa bei 0,5). Die Beziehung gilt natürlich nur in einer engen Umgebung zu beiden Seiten des Fermi-

⁵ J. E. B. RANGLES, Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 828.

⁶ R. A. MARCUS, O. N. R. Technical Report No 12, Project NR-051-331 (1957). Canad. J. Chem. 37 (1959) 155.

niveaus. Aus den Gl. I (9) bis (12) ersieht man, daß die Koeffizienten α und $(1 - \alpha)$ bestimmt sind durch:

$$\begin{aligned}\alpha &= -kT \frac{d \ln D_{red}(E - E_{F, Redox})}{d(E - E_{F, Redox})} = -kT \frac{d \ln W_{red}(\Delta E)}{d\Delta E} \\ &= \frac{d l(\Delta E)}{d\Delta E} - kT \frac{d \ln g(\Delta E)}{d\Delta E},\end{aligned}\quad (9a)$$

$$\begin{aligned}1 - \alpha &= kT \frac{d \ln D_{ox}(E - E_{F, Redox})}{d(E - E_{F, Redox})} = kT \frac{d \ln W_{ox}(\Delta E)}{d\Delta E} \\ &= -\frac{d h(\Delta E)}{d\Delta E} + kT \frac{d \ln g(\Delta E)}{d\Delta E},\end{aligned}\quad (9b)$$

wobei die Differentialquotienten im Bereich:

$$\Delta E = E \approx E_{F, Redox}$$

zu entnehmen sind.

Setzt man diese Näherung in Gl. (6) ein, so erhält man für den Austauschstrom den Ausdruck:

$$j_0 \approx e_0 \nu(E_{F, Redox}) \cdot D_{Metall}(0E_F) \cdot \frac{1}{2} D_{Redox}(E_{F, Redox}) \cdot J(\alpha) \quad (10)$$

mit:

$$\begin{aligned}J(\alpha) &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ (1 - \alpha) \frac{E - E_{F, Redox}}{kT} \right\} \cdot f(E - E_{F, Redox}) dE \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(\alpha \frac{E_{F, Redox} - E}{kT} \right) \cdot f(E_{F, Redox} - E) dE.\end{aligned}\quad (11)$$

Die Einführung der neuen Variablen:

$$\xi = \frac{E - E_{F, Redox}}{kT} \text{ und } \exp(\xi) = y \quad (12)$$

überführt das Integral in die integrierbare Form⁷:

$$\begin{aligned}J(\alpha) &= kT \int_{-\infty}^{\infty} \exp \{ (1 - \alpha) \xi \} \frac{1}{1 + \exp} d\xi \\ &= kT \int_0^{\infty} \frac{y^{-\alpha}}{1 + y} dy = kT \frac{\pi}{\sin(\alpha\pi)}.\end{aligned}\quad (13)$$

⁷ JAHNKE-EMDE, 'Tafeln höherer Funktionen'. 4. Auflage. Teubner Verlagsges. Leipzig 1948, p. 11, 20.

Demnach ergibt sich für den Austauschstrom:

$$j_0 \approx kT e_0 \frac{\pi}{2 \sin(\alpha\pi)} \cdot \nu(E_{F, Redox}) \cdot D_{Metall}(E_F) \cdot D_{Redox}(E_{F, Redox}). \quad (14)$$

Eine Abschätzung über den Integrationsbereich, in dem etwa 90% des Elektronenaustausches erfolgt, läßt sich am einfachsten vornehmen, wenn man für α den Wert 0,5 setzt. Dann läßt sich das Integral (13) analytisch für begrenzte Integrationsintervalle ausdrücken durch:

$$\int_{1/a}^a \frac{y^{-1/2}}{1+y} dy = 2 [\arctg(y^{1/2})]_{1/a}^a. \quad (15)$$

Damit dieses Integral 90% des Gesamtwertes zwischen 0 und ∞ erreicht, muß a etwa den Wert 200 annehmen. Dies bedeutet, 90% des Elektronenaustausches erfolgen in dem Energieintervall $E_F - 5,3 kT$ bis $E_F + 5,3 kT$. Bei 25°C ist das ein Intervall von etwa 0,25 eV.

Wir sehen damit, daß die Interpretation der Geschwindigkeit von Redoxreaktionen über die rein chemische Aktivierung der Redoxionen bis zum Energieniveau der Fermigrenze eine grobe Mittelung bedeutet, weil doch ein recht erheblicher Teil des Elektronenübergangs unterhalb und oberhalb des Fermi-niveaus erfolgt. Dies pflegt man in der quasi-thermodynamischen Betrachtung mit einer Erniedrigung der Energieschwelle durch sogenannte Resonanzeffekte zu berücksichtigen. Jedoch kann das hier entwickelte kinetische Bild die Zusammenhänge mit dem elektronischen Aufbau des Festkörpers wesentlich besser wiedergeben.

3. Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte

Die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Konzentration der Komponenten des Redoxsystems folgt aus der Änderung von $D_{Redox}(E)$ mit der Konzentration, denn dies ist die einzige Größe in Gl.(14), die gemäß Gl.I(12) und I(17) von c_{ox} und c_{red} abhängt. Soweit die eben angeführte Näherung Gl.(8) und (14) anwendbar ist, kommt es dabei nur auf die Änderung der Zustandsdichte beim Fermi-niveau in Abhängigkeit von der Konzentration an.

Aus Gl.(11) oder (14) folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln c_{ox}} \right)_{c_{red}} \approx \left(\frac{\partial \ln D_{Redox}(E_{F, Redox})}{\partial \ln c_{ox}} \right)_{c_{red}} \quad (16a)$$

und

$$\left(\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln c_{red}} \right)_{c_{ox}} \approx \left(\frac{\partial \ln D_{Redox}(E_{F, Redox})}{\partial \ln c_{red}} \right)_{c_{ox}}. \quad (16b)$$

Nach Gl. I {(12), (16) und (17)} galt:

$$c_{ox} \cdot W_{ox}(E_{F, Redox}) = c_{red} \cdot W_{red}(E_{F, Redox}) = \frac{1}{2} D_{Redox}(E_{F, Redox}) \cdot (17)$$

Ferner erhält man aus Gl. I (11):

$$\left(\frac{\partial \ln W_{ox}(E_{F, Redox})}{\partial \ln c_{red}} \right)_{c_{red}} = \left[\left(\frac{\partial \ln g(E_{F, Redox})}{\partial E_{F, Redox}} \right)_{c_{red}} - \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial h(E_{F, Redox})}{\partial E_{F, Redox}} \right)_{c_{red}} \right] \left(\frac{\partial E_{F, Redox}}{\partial \ln c_{ox}} \right)_{c_{red}} \quad (18a)$$

und

$$\left(\frac{\partial \ln W_{red}(E_{F, Redox})}{\partial \ln c_{red}} \right)_{c_{ox}} = \left[\left(\frac{\partial \ln g(E_{F, Redox})}{\partial E_{F, Redox}} \right)_{c_{ox}} - \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial h(E_{F, Redox})}{\partial E_{F, Redox}} \right)_{c_{ox}} \right] \left(\frac{\partial E_{F, Redox}}{\partial \ln c_{red}} \right)_{c_{ox}} \quad (18b)$$

Nach Gl. I (14) und I (15) ist:

$$\left(\frac{\partial E_{F, Redox}}{\partial \ln c_{ox}} \right)_{c_{red}} = -kT \quad (19a)$$

$$\left(\frac{\partial E_{F, Redox}}{\partial \ln c_{red}} \right)_{c_{ox}} = +kT \quad (19b)$$

So erhält man aus Gl. (16), (18) in Kombination mit (9):

$$\left(\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln c_{ox}} \right)_{c_{red}} = \alpha \quad (20a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln c_{red}} \right)_{c_{ox}} = (1 - \alpha) \quad (20b)$$

Daraus folgt, soweit man α als konstant betrachten darf:

$$j_0 \sim c_{ox}^{\alpha} \cdot c_{red}^{(1-\alpha)} \quad (21)$$

Das ist die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte, eine Gesetzmäßigkeit, wie man sie auch für den Ionendurchtritt findet⁸. Allerdings bedeuten die Voraussetzungen, unter denen dieses Resultat gewonnen wurde, eine recht wesentliche Einschränkung des Gültigkeitsbereiches. Die Näherung Gl. (8) ist nämlich nur dann einigermaßen sinnvoll, wenn $({}_0E_{ox} - {}_0E_{red})$ wesentlich größer ist als $10 kT$. Nur dann bleibt die thermische Aktivierung der Redoxionen

⁸ Vgl. z. B. K. J. VETTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 121; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 596; H. GERISCHER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54** (1950) 362; Z. physik. Chem. **202** (1953) 292, 302.

der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Die Linearisierung der Funktion $h(\Delta E)$ und $l(\Delta E)$ aus I(8) bedeutet auch dann noch eine schwerwiegende Vereinfachung und sollte oft nur eine schlechte Näherung ergeben. Eine gute Konstanz von α über größere Konzentrationsbereiche dürfte demnach eher die Ausnahme als die Regel sein.

C. Elektronenübergang bei elektrolytischer Polarisation

1. Allgemeine Darstellung

Wir betrachten jetzt den Stromfluß durch die Phasengrenze entsprechend den Beziehungen I (34 und 35). Jegliche Konzentrationspolarisation sei für diese Diskussion ausgeschlossen. Gemäß I (35) und Gl.(2) erhalten wir als allgemeine Beziehung:

$$j(\eta) = j^+(\eta) - j^-(\eta) \quad (22)$$

$$j^+(\eta) = e_0 \int_{-\infty}^{\infty} \nu(E, \Delta\varphi_0 + \eta) \cdot D(E + e_0 \Delta\varphi_0 + e_0 \eta) \cdot f(E_{F, Redox} - E - e_0 \eta) \cdot D_{Redox}(E) \cdot f(E - E_{F, Redox}) dE \quad (23)$$

$$j^-(\eta) = e_0 \int_{-\infty}^{\infty} \nu(E, \Delta\varphi_0 + \eta) \cdot D(E + e_0 \Delta\varphi_0 + e_0 \eta) \cdot f(E - E_{F, Redox} + e_0 \eta) \cdot D_{Redox}(E) f(E_{F, Redox} - E) dE. \quad (24)$$

Die Bedeutung dieser Integrale ist im Anschluß an Abb. 2 für das Gleichgewicht in Abb. 3 für anodische Polarisation, in Abb. 4 für kathodische Polarisation graphisch veranschaulicht.

Wir sehen, daß jeweils der eine Teilstrom dadurch anwächst, daß die Überlappung der Funktionen zunimmt, aus deren Produkt sich das Integral zusammensetzt. Der andere Teilstrom nimmt entsprechend ab. Der Elektronenübergang erfolgt wieder am stärksten dort, wo das durch die Polarisation verschobene Fermi-niveau des Metalles liegt, d. h. beim Energieniveau E_{\max} gegeben durch:

$$E_{\max} = E_{F, Redox} - e_0 \eta = {}_0E_{F, Metall}. \quad (25)$$

Nur wenn η so groß wird, daß das Fermi-niveau im Metall eines der Maxima von D_{Redox} überschreitet, bestimmt die Lage des Maximums den Energiebereich, in dem der Elektronenübergang bevorzugt (und dann nur noch in einer Richtung) erfolgt. In solchen Fällen dürften

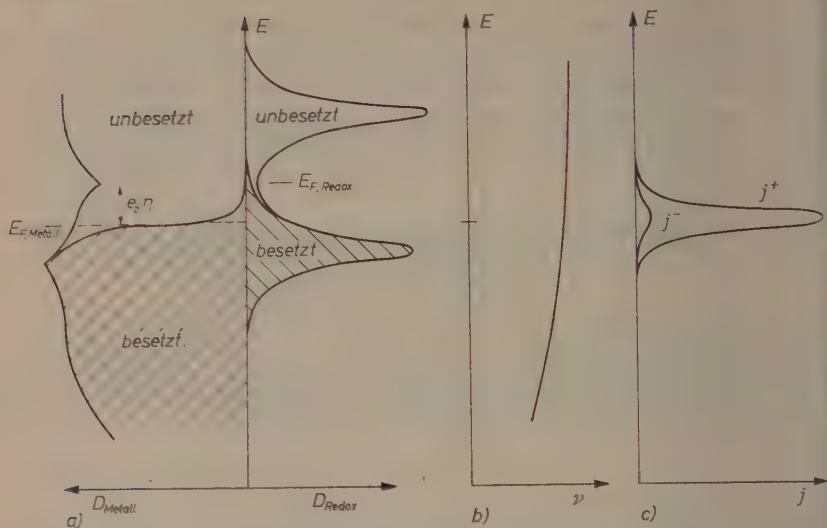


Abb. 3. Wie unter Abb. 2, jedoch für anodische Polarisation (d. h. Energieniveaus des Metalls um $|e_0 \eta|$ nach unten verschoben)

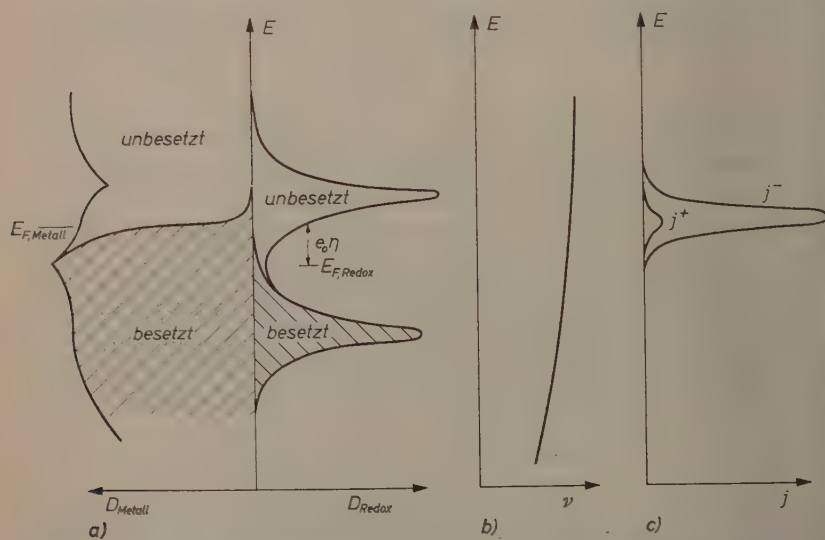


Abb. 4. Wie unter Abb. 2, jedoch für kathodische Polarisation (Energieniveaus des Metalls um $|e_0 \eta|$ nach oben verschoben)

aber die Ströme so groß sein, daß man die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion nicht mehr messen kann und für den Gesamtprozeß die Stoffnachlieferung zur Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend ist.

Wir werden abschließend die für den Austauschstrom benutzte Näherung auch auf den Stromfluß anwenden und verbinden damit diese Darstellung wieder mit der durch Randles⁵ und Marcus⁶ gegebenen quasithermodynamischen Näherung.

2. Näherungsberechnung

Wir ersetzen auch hier die Verteilungsfunktion der Redoxkomponenten durch die Näherung (8), da sich im Elektrolyten nichts an unserer Energieskala ändert.

$$D_{Redox}(E) \cdot f(E - E_{F, Redox}) = D_{red}(E) \approx \frac{1}{2} D_{Redox}(E_{F, Redox}) \cdot \exp\left(-\alpha \frac{E - E_{F, Redox}}{kT}\right) \quad (26a)$$

$$D_{Redox}(E) \cdot f(E - E_{F, Redox}) = D(E) \approx \frac{1}{2} D_{Redox}(E_{F, Redox}) \exp\left((1-\alpha) \frac{E - E_{F, Redox}}{kT}\right). \quad (26b)$$

Außerdem ersetzen wir $D_{Metall}(E)$ und $v(E)$ wieder durch die konstant angenommenen Werte beim jeweiligen Fermi-niveau des Metalls, das aber jetzt nicht mehr bei $E_F = E_{F, Redox}$ liegt, sondern bei $E_F = E_{F, Redox} - e_0\eta$, und erhalten damit an Stelle der Gln.(23) und (24):

$$j^+(\eta) \approx e_0 v(E_{F, Redox} - e_0\eta) \cdot D_{Metall}(E_F) \cdot \frac{1}{2} D_{Redox}(E_{F, Redox}) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(-\alpha \frac{E - E_{F, Redox}}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_{F, Redox} - (E + e_0\eta)}{kT}\right)} dE \quad (27)$$

$$j^-(\eta) \approx e_0 v(E_{F, Redox} - e_0\eta) \cdot D_{Metall}(E_F) \cdot \frac{1}{2} D_{Redox}(E_{F, Redox}) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left((1-\alpha) \frac{E - E_{F, Redox}}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E + e_0\eta - E_{F, Redox}}{kT}\right)} dE. \quad (28)$$

Durch die Einführung einer neuen Variablen: $E' = E + e_0\eta$ läßt sich die Integration der beiden Integrale auf die Form der Gl. (13) zurückführen, wobei nur jeweils als konstanter Faktor: $\exp(\alpha \frac{e_0\eta}{kT})$, bzw. $\exp(-(1-\alpha) \frac{e_0\eta}{kT})$, hinzutritt. Man erhält daher den Ausdruck Gl. (14), modifiziert durch diese Faktoren, für die Teilströme; d. h. eine Proportionalität mit den Austauschstromdichten.

$$j^+(\eta) \approx j_0 \cdot \frac{\nu(E_{F, Redox} - e_0\eta)}{\nu(E_{F, Redox})} \exp\left(\alpha \frac{\eta}{\Phi}\right) \quad (29)$$

$$j^-(\eta) \approx j_0 \cdot \frac{\nu(E_{F, Redox} - e_0\eta)}{\nu(E_{F, Redox})} \exp\left(-(1-\alpha) \frac{\eta}{\Phi}\right). \quad (30)$$

Durch die Einführung des Quotienten für die Übergangsfrequenzen soll berücksichtigt werden, daß diese von der Aufladung, d. h. von η abhängen; jedoch dürfte dieser Einfluß, wie wir eingangs gesehen haben, klein und oft vernachlässigbar sein. Man erhält also in dieser Näherung die gleichen einfachen, exponentiellen Teilstromkurven, wie sie auch die quasithermodynamische Theorie liefert. Die beiden Näherungen sind also in dieser Form weitgehend äquivalent. Die vorhin schon bei der Ableitung der Austauschstromdichten geäußerten Bedenken gegen die Annahme, daß α als konstant über den entscheidenden Energiebereich angenähert werden darf, gelten hier jedoch in verstärktem Maße, da die Elektronenübergänge bei zunehmender elektrolytischer Polarisation in immer größerer Entfernung von $E_{F, Redox}$ erfolgen, wo die Näherung der Gl. (8) immer fragwürdiger wird. Man wird sich daher nicht wundern dürfen, wenn eine Abhängigkeit experimentell erhältlichen Wertes für α von η gefunden würde*. Da bei den bisherigen experimentellen Untersuchungen auf diesen Punkt wenig geachtet wurde, wären erneute und genauere Untersuchungen von Redoxreaktionen an Metallen sehr wünschenswert.

* Eine solche Änderung des experimentell ermittelten α -Wertes hat RANGLES bei dem Redoxsystem V^{2+}/V^{3+} in $HClO_4$ beobachtet⁹.

⁹ J. E. B. RANGLES, Canad. J. Chem. **37** (1959) 238.

Untersuchungen am System Kupfer—Schwefel*

Von

VALENTIN WEHEFRITZ

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. Juni 1960)

Zur Klärung des Zustandsdiagramms des Systems Kupfer—Schwefel wurden Röntgenstrukturuntersuchungen, coulometrische Titrations, EMK-Messungen und Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zwischen 300 und 450°C durchgeführt. Die bei tieferen Temperaturen beobachtete kubische Phase Digenit mit der ungefähren Zusammensetzung $Cu_{1,8}S$ und die kubische Hochtemperaturmodifikation von Cu_2S sind identisch. Die Gleichgewichtstemperatur von hexagonalem Cu_2S , kubischem Cu_2S und Kupfer wurde zu $430 \pm 8^\circ C$ und die Umwandlungsenthalpie zu 110 ± 40 cal/Mol bestimmt. Das Kupferdefizit der kubischen Phase im Gleichgewicht mit Kupfer bei 443°C beträgt 10^{-3} g-Atom Cu/Mol Cu_2S . Für hexagonales Cu_2S im Gleichgewicht mit Kupfer wird kein meßbares Kupferdefizit gefunden. Die Beweglichkeit der Defektelektronen wird aus Messungen der Elektronenleitfähigkeit bei 400°C zu $0,9$ cm²/V sec in der hexagonalen Phase und zu $1,7$ cm²/V sec in der kubischen Phase berechnet. Die Analyse einer Cu_2S -Anlaufschiicht mit Hilfe von EMK-Messungen zeigt, daß diese bei 400°C im wesentlichen aus kubischem Digenit besteht. An der Phasengrenze Kupfer/Anlaufschiicht ist kein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt. Die Kupferionenteileitfähigkeit in der kubischen Digenitphase ergibt sich zu $1,6$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ bei 400°C.

1. Das Zustandsdiagramm des Systems Cu_2S —CuS

In der Literatur finden sich Angaben über 3 Modifikationen von Kupfer(I)-Sulfid (= Kupferglanz oder Chalkosin), einer rhombischen Modifikation, die unterhalb 105°C existiert, einer hexagonalen, die zwischen 105°C und etwa 470°C existiert und einer kubischen, die oberhalb von etwa 470°C existiert. Als weitere stabile Phasen des Systems Cu—S sind CuS (Covellin) und Digenit mit der ungefähren

* Dissertation Göttingen 1960.

Zusammensetzung $Cu_{1,8}S$ bekannt¹. BUERGER² und RÜHL³ haben Zustandsdiagramme des Systems $Cu-S$ mitgeteilt. Unter Benutzung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurde das in Abb. 1 gezeigte Zustandsdiagramm gezeichnet. Wie im folgenden gezeigt wird, sind die kubische Hochtemperaturmodifikation von Cu_2S und die bei tieferen Temperaturen beobachtete kubische Digenitphase der ungefähren Zusammensetzung $Cu_{1,8}S$ identisch, d. h. können kontinuierlich ineinander überführt werden. Oberhalb der Gleichgewichtstemperatur für Koexistenz von Kupfer, kubischem Cu_2S und hexagonalem Cu_2S (nachfolgend zu 430°C bestimmt) ist also die kubische

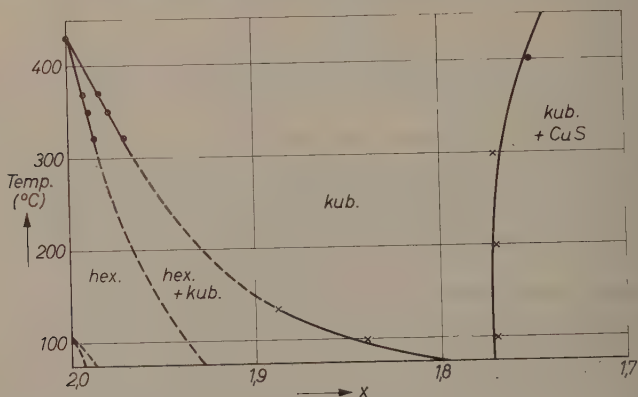


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm $Cu-S$ ($x = Cu/S$ -Verhältnis; \times Meßpunkt RÜHL; \bullet Meßpunkt WEHEFRITZ)

Phase im Bereich eines Cu/S -Verhältnisses $x = 2,00$ bis $x \cong 1,75$ beständig, während bei kleineren Cu/S -Verhältnissen ein Gemenge von kubischer Phase $Cu_{1,75}S$ und CuS vorliegt. In Abb. 1 sind die Gleichgewichtskurven, die durch Messungen gestützt sind, voll ausgezogen, während die Begrenzungslinien des Zweiphasengebietes hexagonale Phase + kubische Phase, die gestrichelt eingezeichnet sind, mit Hilfe von Gl. (17) extrapoliert sind. Von Untersuchungen unterhalb 320°C wurde nämlich abgesehen, da genaue Messungen durch langsame Gleichgewichtseinstellungen und Hysteresiseffekte erschwert sind.

¹ GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 60 B, 1. Lieferung, 8. Auflage, 1958.

² N. W. BUERGER, J. chem. Physics 7 (1939) 1067; Econ. Geol. 36 (1940) 19.

³ W. RÜHL, Diplomarbeit. Erlangen 1951.

2. Messung der Leitfähigkeit von Cu_2S im Gleichgewicht mit Kupfer zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur der hexagonalen Phase in die kubische Phase

HIRAHARA⁴ hat aus Anomalien der elektrischen und thermischen Eigenschaften von Kupfer(I)-Sulfid zwischen 400 und 500 °C auf eine Phasenumwandlung bei etwa 470 °C geschlossen. Nach UEDA⁵ findet beim Erhitzen ein Übergang von hexagonaler zu kubischer Struktur statt.

Zur genauen Bestimmung der Umwandlungstemperatur wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Kupfersulfid im Kontakt mit Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur ausgeführt, wobei die Phasenumwandlung durch eine sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit festgestellt wird.

Kupfersulfidproben wurden aus spektralreinem Kupfer und nach VON WARTENBERG⁶ gereinigtem Schwefel synthetisch bei 450 °C in einem evakuierten Glasrohr mit Schwefelüberschuß hergestellt und anschließend in direkter Berührung mit Kupfermetall getempert. Der Sulfidpreßkörper von 1,5 cm Länge und 0,3 cm² Querschnitt befand sich zwischen Kupferelektroden, so daß das Kupfersulfid die Gleichgewichtszusammensetzung mit Kupfer annimmt. Als Schutzatmosphäre diente Stickstoff, der nach einem von MEYER und RONGE⁷ angegebenen Verfahren von Sauerstoff befreit war. Die Temperatur des Ofens wurde durch eine Regelanordnung auf 0,5 °C konstant gehalten. Als Meßglied diente ein Widerstandsthermometer in einer Brückenschaltung. Im Nullzweig der Brücke befand sich ein Fallbügelregler, der bei Abweichungen von der Solltemperatur einen Widerstand, der zum Ofen in Reihe lag, ein- oder ausschaltete. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Gleichstrom durchgeführt. Die Stromstärke (~ 1 mA) wurde vorgegeben und der Spannungsabfall in der Probe (~ 1 mV bis ~ 10 mV) mit Platinsonden gemessen. Bei Vorversuchen ergab sich, daß die Phasenumwandlung sehr langsam vonstatten geht. Daher wurde nach jeder Temperaturänderung (in Schritten von 1 bis 2 °) jeweils 24 Stunden gewartet, bis die endgültige Leitfähigkeitsmessung vorgenommen wurde. Trotz der langen Wartezeiten wurden verschiedene Kurvenäste für Messungen bei steigender

⁴ E. HIRAHARA, J. phys. Soc. Japan 6 (1951) 422.

⁵ R. UEDA, J. phys. Soc. Japan 4 (1949) 287.

⁶ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. 286 (1956) 243.

⁷ F. R. MEYER und G. RONGE, Z. angew. Chem. 52 (1939) 637.

und fallender Temperatur erhalten (Hysteresse). Bei Erhöhung der Temperatur war die hexagonale Phase mit Sicherheit oberhalb 438°C verschwunden, während umgekehrt bei Erniedrigung der Temperatur die kubische Phase sicher unterhalb 422°C verschwunden war. Demgemäß kann die Gleichgewichtstemperatur zu $430^{\circ} \pm 8^{\circ}\text{C}$ angegeben werden. Die beobachteten Leitfähigkeitswerte in der Nähe des Umwandlungspunktes sind für die hexagonale Phase $\sigma_{hex} = 0,3 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und für die kubische Phase $\sigma_{kub} = 3,7 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. HIRAHARA⁴ hat als Umwandlungstemperatur 470°C angegeben. Es wird vermutet, daß das abweichende Ergebnis auf zu rasche Temperaturerhöhung zurückzuführen ist.

3. Untersuchung der Kristallstruktur von Kupfersulfidproben mit verschiedenen Cu/S-Verhältnissen bei 400°C

Um Aufschluß über die Lage des Zweiphasengebietes hexagonale Phase + kubische Phase bei 400°C zu erhalten, wurden Röntgenuntersuchungen mit Hilfe einer 19 cm-Hochtemperatur-Debye-Scherrer-Kamera und Cu- K_{α} -Strahlung ausgeführt. Die Kupfersulfidproben Cu_xS mit $x = 2,00; 1,975; 1,95; 1,925; 1,90$ und $1,875$ wurden durch Synthese abgewogener Mengen von Kupfer und Schwefel bei 400°C im Vakuum hergestellt. Die Linien der Probe mit $x = 2,00$ lassen sich hexagonal indizieren mit einer Gitterkonstante $a = 3,97 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,70$ (vgl. Tab. 1) in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von DJURLE⁸ für Cu_2S bei 300°C ($a = 3,981 \text{ \AA}$; $c/a = 1,698$).

Die Auswertung der Aufnahme von $\text{Cu}_{1,875}\text{S}$ folgt in Tab. 2. Die Indices der beobachteten Linien entsprechen einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit der Gitterkonstante $a = 5,62 \text{ \AA}$, im wesentlichen übereinstimmend mit Befunden von RAHLFS⁹ ($a = 5,56 \text{ \AA}$ bei 170°C für $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) und DJURLE⁸ ($a = 5,61 \text{ \AA}$ bei 300°C und $a = 5,64 \text{ \AA}$ bei 500°C für $\text{Cu}_{1,82}\text{S}$), in dessen Arbeit auch ein Diagramm für die Änderung der Gitterkonstanten mit dem Cu/S-Verhältnis zu finden ist. Die Aufnahmen der übrigen Proben zeigen das gleiche Liniensystem wie $\text{Cu}_{1,875}\text{S}$. Keine Aufnahme zeigt gleichzeitig Linien des hexagonalen und kubischen Gitters. Daraus folgt, daß das Zweiphasengebiet der hexagonalen und kubischen Phase bei 400°C im Gebiet $x > 1,975$ zu suchen ist.

⁸ S. DJURLE, Acta chem. Scand. **12** (1958) 1415.

⁹ P. RAHLFS, Z. physik. Chem., Abt. B **31** (1936) 157.

Tabelle 1. Auswertung der Aufnahme von Cu_2S bei 400°C

Nr.	Int.	Θ	$\sin^2 \Theta$	$d(\text{\AA})$	$d_{\text{beob}}^2(\text{\AA}^2)$	$d_{\text{ber}}^2(\text{\AA}^2)$	hkl
1	<i>m</i>	$18,63^\circ$	0,102	2,41	5,81	5,80	10.2
2	<i>st</i>	$22,85^\circ$	0,151	1,983	3,94	3,94	11.0
3	<i>st</i>	$24,1^\circ$	0,167	1,886	3,56	3,54	10.3
4	<i>s</i>	$26,8^\circ$	0,203	1,708	2,91	2,92	11.2
5	<i>s</i>	$27,45^\circ$	0,213	1,671	2,79	2,77	20.1
6	<i>ss</i>	$34,25^\circ$	0,317	1,368	1,87	1,87	20.3

Tabelle 2. Auswertung der Aufnahme von $\text{Cu}_{1,875}\text{S}$ bei 400°C

Nr.	Int.	Θ	$\sin^2 \Theta$	$d(\text{\AA})$	$a_0^2(\text{\AA}^2)$	hkl
1	<i>m</i>	$13,8^\circ$	0,057	3,27	32,1	111
2	<i>st</i>	$16,0^\circ$	0,076	2,80	31,3	200
3	<i>m</i>	$22,9^\circ$	0,151	1,98	31,4	220
4	<i>m</i>	$27,1^\circ$	0,208	1,70	31,6	311
5	<i>s</i>	$33,3^\circ$	0,301	1,40	31,6	400
6	<i>s</i>	$42,1^\circ$	0,449	1,33	31,8	422
7	<i>s</i>	$45,4^\circ$	0,507	1,18	31,7	511

4. Coulometrische Titrationsen mit Hilfe der Kette $\text{Cu}|\text{CuBr}|\text{Cu}_x\text{S}|\text{C}$ zur Bestimmung des chemischen Potentials des Kupfers in Kupfersulfid in Abhängigkeit vom Cu/S -Verhältnis bei Temperaturen zwischen 320° und 450°C

a) Allgemeines

Zur genauen Ermittlung der Ausdehnung des Zweiphasengebietes wurde das chemische Potential von Kupfer als Funktion der Zusammensetzung des Kupfersulfides mit Hilfe der Kette $\text{Cu}|\text{CuBr}|\text{Cu}_x\text{S}|\text{C}$ durch coulometrische Titration nach J. B. WAGNER und C. WAGNER¹⁰ bestimmt. Das chemische Potential von Kupfer μ_{Cu} ist mit der EMK E der Kette durch die Beziehung

$$\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}}^\circ = -EF \quad (1)$$

verknüpft, wobei μ_{Cu}° das chemische Potential von Kupfer in reinem Zustand und F die FARADAY-Konstante bedeutet. Voraussetzung ist, daß CuBr ein praktisch reiner Ionenleiter ist. Diese Bedingung ist im

¹⁰ J. B. WAGNER and C. WAGNER, J. chem. Physics 26 (1957) 1602.

interessierenden Temperaturbereich erfüllt, falls die EMK der Kette geringer als 0,3 V ist¹¹.

Das Kupfersulfid wurde zunächst nahezu in thermodynamisches Gleichgewicht mit Kupfer gebracht, indem an die Kette eine positive Spannung an der Graphitelektrode von einigen mV angelegt wurde. Darauf wurde durch die Kette eine Ladungsmenge ΔQ von der Größenordnung 0,1 bis 1 Coulomb derart geschickt, daß Kupferionen durch die Kupferbromidtablette zur Kupferelektrode und Elektronen zur Graphitelektrode wandern. Dabei hat sich das Cu/S -Verhältnis der Kupfersulfidprobe, die n_s Grammatome Schwefel enthalte, gegenüber dem Gleichgewicht mit Kupfer um den Betrag $\Delta Q/Fn_s$ verringert, worauf die EMK der Kette gemessen werden kann. Durch mehrmalige Wiederholung ist es möglich, die EMK in Abhängigkeit von $\delta = Q/Fn_s$ zu messen, wobei Q die gesamte durch die Kette geflossene Ladungsmenge ist. Das entsprechende Cu/S -Verhältnis x ist $x = 2 - (\delta^{*0} + \delta)$, wobei δ^{*0} das Kupferdefizit der Probe im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer ist. Bei Vorliegen eines Zweiphasengebietes erwartet man ein konzentrationsunabhängiges chemisches Potential μ_{Cu} .

Zur Einstellung des Gleichgewichts mit Kupfer wurden die mit Schwefelüberschuß hergestellten Kupfersulfidproben bis zu einer Woche bei Versuchstemperatur oder höheren Temperaturen in der Kette getempert. Die Proben enthielten ungefähr 1 mMol Kupfersulfid, die Stromstärke bei der Titration betrug rund 1 mA. Unter diesen Bedingungen erhält man praktisch sofort nach jedem Stromfluß ein zeitlich konstantes Potential. Die Messungen wurden bis zu EMK-Werten von maximal 250 mV durchgeführt und anschließend zurückgemessen. Man könnte erwarten, daß während der Titration die Umwandlung von der hexagonalen Phase in die kubische Phase nicht vollständig ist und daß deswegen der bei der Rücktitration erhaltene Kurvenzug von der Wartezeit zwischen Hintitration und Rücktitration abhängig ist. Vorversuche zeigten, daß dies nicht der Fall ist.

b) Versuchsergebnisse

Die Titrationskurven bei 321, 349, 373 und 398°C (vgl. Abb. 2 bis 5) zeigen ein Plateau, das dem Zweiphasengebiet hexagonale Phase + kubische Phase entspricht, während die Messung bei 443°C (in Abb. 6) kein Plateau erkennen läßt. Bei 321, 349 und 373°C wurde

¹¹ J. B. WAGNER and C. WAGNER, J. chem. Physics **26** (1957) 1597.

sowohl bei der Hin-, als auch bei der Rücktitration ein Plateau gefunden, jedoch bei der Rücktitration bei geringeren EMK-Werten entsprechend einer Hysterese der Phasenumwandlung. Als wahrscheinlichste Lage des Plateaus für vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht der beiden Phasen wurde ein mittleres Plateau angenommen, das in Abb. 2 bis 4 durch eine gebrochene Linie angedeutet ist. Die Ausdehnung des Zweiphasengebietes wurde mit Hilfe der

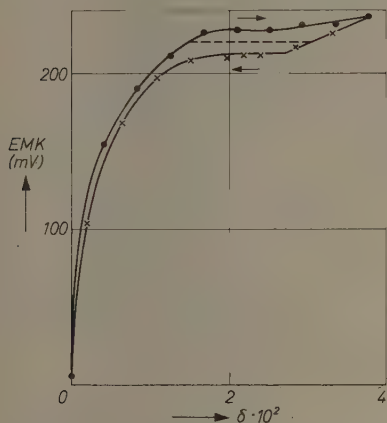


Abb. 2. Titrationskurve von Kupfersulfid bei 321°C

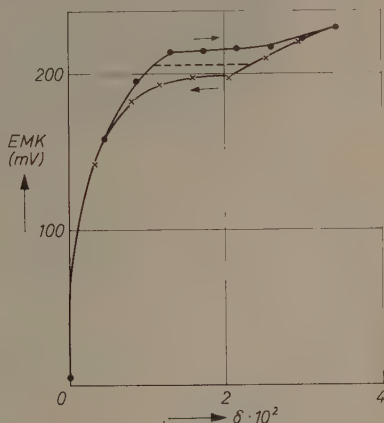


Abb. 3. Titrationskurve von Kupfersulfid bei 349°C

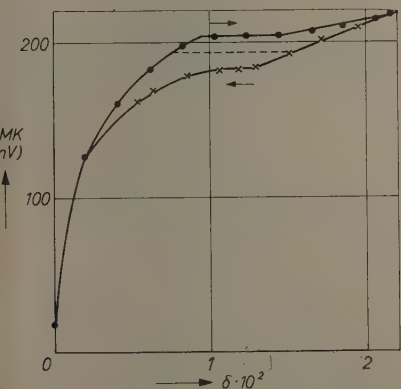


Abb. 4. Titrationskurve von Kupfersulfid bei 373°C

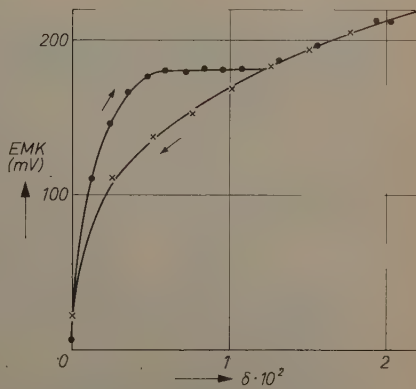


Abb. 5. Titrationskurve von Kupfersulfid bei 398°C

Schnittpunkte des mittleren Plateaus mit dem aufsteigenden Kurvenast der hexagonalen Phase und dem absteigenden Kurvenast der kubischen Phase bestimmt. Bei 398 °C konnte zwar bei der Hintitration ein Plateau gefunden werden, jedoch nicht bei der Rücktitration. Deshalb kann bei 398 °C die Ausdehnung des Zweiphasengebietes nicht direkt ermittelt werden. Tab. 3 zeigt die Ausdehnung des Zweiphasengebietes bei verschiedenen Temperaturen. Die hier berichteten Messungen stimmen mit

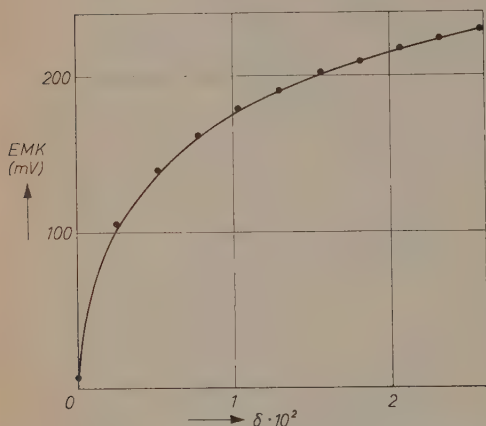


Abb. 6. Titrationskurve von Kupfersulfid bei 443 °C

den früheren Messungen¹⁰ bei 400 °C nicht überein. Dort wurde kein Plateau erhalten. Die Ursache dieser Diskrepanz liegt möglicherweise darin, daß die Kupfersulfidproben vor Beginn der Titration in der Kette mit einem aufgezwungenen Potential von 0,1 V gehalten wurden und die vollständige Umwandlung in die hier stabile hexagonale Phase nicht erreicht wurde.

c) Auswertung

In der kubischen Phase ist nach Röntgenuntersuchungen von RAHLFS⁹ die Fehlordnung der Kupferionen verhältnismäßig hoch. Daher kann deren chemisches Potential μ_{Cu^+} näherungsweise als unabhängig von der Zusammensetzung angesehen werden. Wahrscheinlich gilt das gleiche für die

Tabelle 3. Ausdehnung des Zweiphasengebietes hexagonale Phase + kubische Phase

Temperatur °C	Plateauanfang $\delta_A \cdot 10^2$	Plateauende $\delta_B \cdot 10^2$	Plateauhöhe mV
321	1,5	3,0	220
326	1,2	2,5	219
349	1,0	2,3	206
350	1,0	2,0	208
369	0,8	1,6	196
369	0,7	1,5	199
373	0,8	1,5	193

hexagonale Phase um 400°C. Somit ist die Konzentrationsabhängigkeit von μ_{Cu} im wesentlichen durch die Veränderlichkeit des chemischen Potentials der Überschußelektronen bzw. Defektelektronen (μ_{\oplus} bzw. μ_{\ominus}) gegeben. Allgemein gilt die Beziehung:

$$\mu_{Cu} = \mu_{Cu^+} + \mu_{\ominus} = \mu_{Cu^+} - \mu_{\oplus}. \quad (2)$$

In Proben mit größerem Kupferdefizit ist die Konzentration der Überschußelektronen zu vernachlässigen und die Konzentration der Defektelektronen praktisch gleich dem Kupferdefizit δ^* gegenüber der idealen Zusammensetzung Cu_2S , das gleich der Summe aus dem Kupferdefizit δ^{*0} von Cu_2S im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer und dem durch Titration bestimmten Kupferdefizit δ ist:

$$\delta^* = \delta^{*0} + \delta. \quad (3)$$

Außerhalb des Entartungsgebietes gilt:

$$\mu_{\oplus} \cong \text{const} + RT \ln \delta^*. \quad (4)$$

Aus Gl.(1), (2) und (4) folgt für konstantes μ_{Cu^+} :

$$\ln \delta^* = EF/RT + \text{const.} \quad (5)$$

Sofern $\delta^* \gg \delta^{*0}$, kann man gemäß Gl.(3) $\delta^* \cong \delta$ setzen und erhält:

$$\ln \delta = EF/RT + \text{const.}, \text{ falls } \delta \gg \delta^{*0}. \quad (6)$$

In Übereinstimmung mit Gl.(6) wurden bei Auftragung von E gegen $\ln \delta$ Geraden erhalten, deren Steigungsmaß mit dem theoretischen Wert von F/RT mit einer Genauigkeit von 10% übereinstimmt.

Falls δ nicht klein gegen δ^{*0} ist, so gilt nach J. B. WAGNER und C. WAGNER¹⁰

$$\frac{\delta}{\sinh(EF/RT)} = \delta^{*0} \frac{\cosh(EF/RT) - 1}{\sinh(EF/RT)} + \text{const.} \quad (7)$$

Gemäß Gl.(7) erhält man das Kupferdefizit δ^{*0} von Cu_2S im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer als Steigungsmaß der Geraden eines Diagramms, in dem

$$\frac{\delta}{\sinh(EF/RT)} \quad \text{gegen} \quad \frac{\cosh(EF/RT) - 1}{\sinh(EF/RT)}$$

aufgetragen ist. Bei 369°C und 398°C ist das Kupferdefizit kleiner als die Genauigkeit der Auswertung (10^{-4}). Für die bei 443°C im Gleichgewicht mit Kupfer stabile kubische Phase wurde ein Kupferdefizit von 10^{-3} gefunden.

5. Messung des chemischen Potentials des Kupfers in Kupfersulfid an Kupfersulfidproben vorgegebener Zusammensetzung mit Hilfe der Kette $\text{Cu}|\text{CuBr}|\text{Cu}_x\text{S}|\text{Graphit}$ bei 400°C

Die Fortsetzung der Messungen nach höheren Potentialen hin mit Hilfe coulometrischer Titrationsen ist aus zwei Gründen nicht möglich:

a) Die elektronische Leitfähigkeit des CuBr steigt mit zunehmender Spannung exponentiell an¹¹.

b) Der Schwefeldampfdruck wird mit abnehmender Kupferaktivität beträchtlich, so daß die Schwefelmenge in der Sulfidprobe im Laufe einer Messung abnimmt.

Daher wurden bei Potentialen $E > 0,25$ V die Messungen der EMK obiger Kette mit Kupfersulfidproben vorgegebener Zusammensetzung in einem Ofen kurzer Anheizzeit ausgeführt, so daß die Proben nur so lange, wie für die Messung erforderlich ist, auf Versuchstemperatur gehalten wurden. Der Ofen bestand aus zwei coaxialen Glasrohren. Auf das innere Glasrohr war eine Heizwicklung von ungefähr 30 Ohm Gesamtwiderstand auf einer Länge von 18 cm aufgebracht, so daß ausreichende örtliche Temperaturkonstanz gewährleistet war. Die Versuchstemperatur wurde in etwa 15 Minuten erreicht. Es wurden gleichzeitig ein Temperatur/Zeit-Diagramm und ein EMK/Zeit-Diagramm aufgenommen. Dabei wurde nach Erreichen der Versuchstemperatur in dem EMK/Zeit-Diagramm ein Bereich angenäherter Konstanz beobachtet. Das Potential nahm mit wachsender Beobachtungszeit ab, und zwar um so rascher, je größer das Kupferdefizit war.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb.7 dargestellt. Der Anschluß der Meßwerte an die Titrationskurve bei 398°C ist in Anbetracht der größeren Untersuchungsmethodik befriedigend. Aus Abb.7 entnimmt

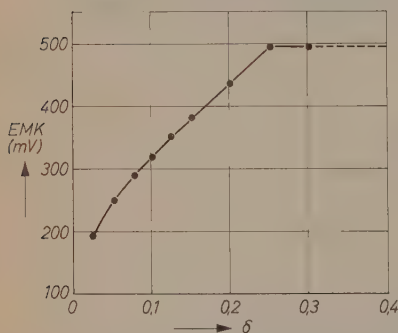


Abb. 7. EMK der Kette $\text{Cu}|\text{CuBr}|\text{Cu}_x\text{S}|\text{C}$ in Abhängigkeit von $\delta = 2 - x$ bei 400°C

man die Zusammensetzung der kubischen Phase im Gleichgewicht mit Covellin zu $Cu_{1,75}S$ bei $400^\circ C$ in befriedigender Übereinstimmung mit $Cu_{1,77}S$ nach RÜHL³.

6. Messung der Elektronenleitfähigkeit von Kupfersulfid bei vorgegebenem chemischem Potential des Kupfers bei $400^\circ C$

Die Leitfähigkeit von Kupfer(I)-Sulfid ist nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch eine Funktion des Kupferdefizits bzw. des chemischen Potentials des Kupfers. Um Proben mit definierten Werten μ_{Cu} zu erhalten, wurde folgende von MIYATANI¹² für Ag_2S entwickelte Versuchsanordnung benutzt, mit der J. B. WAGNER und C. WAGNER¹⁰ bereits vorläufige Messungen an Kupfersulfid ausgeführt hatten. Die Kupfersulfidprobe von 1,5 cm Länge und $0,3 \text{ cm}^2$ Querschnitt, an der die Leitfähigkeit gemessen wurde, befand sich zwischen einer Graphit- und einer Kupfer-Kupferbromidelektrode, so daß durch Anlegen einer bestimmten positiven Spannung zwischen Graphit- und Kupfer-Kupferbromidelektrode der Kupfersulfidprobe in definierter Wert μ_{Cu} aufgezwungen wurde. Nach dem Gleichgewicht erreicht war, wurde die Leitfähigkeit gemessen. Zu diesem Zweck waren an der Kupfersulfidprobe 3 Platinzuleitungen angebracht. Die Graphitelektrode und die Platinzuleitung nächst der Kupfer/Kupferbromidelektrode dienten als Stromzuführungen (1 bis 4 mA), die dazwischen befindlichen Platinsonden zur Messung des Spannungsabfalls ($5 \cdot 10^{-2}$ bis 5 mV). Wegen der zum Teil geringen Spannungswerte wurde an jede Messung sofort eine mit entgegengesetzter Stromrichtung angeschlossen, um Thermospannungen zu eliminieren. Nach M. H. HEBB¹³ und C. WAGNER¹⁴ wird bei diesen Leitfähigkeitsmessungen die Ionenleitung unterdrückt, nachdem sich ein stationärer Zustand ausgebildet hat, da an den Elektroden nur Elektronen ausgetauscht werden. Die Ergebnisse der Messungen bei $400^\circ C$ zeigt Abb. 8.

Da die Elektronenleitfähigkeit σ_e mit abnehmender Kupferaktivität stark ansteigt, ist überwiegende Defektelektronenleitung anzunehmen. Unter Vernachlässigung der Überschußelektronen gilt:

$$\sigma_e = \delta^* u_{\oplus} e N_0 / V_m. \quad (8)$$

¹² S. MIYATANI, J. phys. Soc. Japan **10** (1955) 786.

¹³ M. H. HEBB, J. chem. Physics **20** (1952) 185.

¹⁴ C. WAGNER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 4; International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Proc. 7th Meeting, Lindau 1955.

Hierin ist N_0 die LOSCHMIDTSche Zahl, V_m das Molvolumen von Cu_2S , somit $\delta^* N_0/V_m$ die Zahl der Defektelektronen pro Volumeneinheit, u_{\oplus} die elektrische Beweglichkeit der Defektelektronen und e die elektrische Elementarladung.

Aus Gl.(5) und (8) folgt unter Annahme eines konzentrations-unabhängigen Wertes für u_{\oplus}

$$\ln \sigma_e = EF/RT + \text{const, falls } \delta \gg \delta^*0. \quad (9)$$

Bei Auftragung von $\ln \sigma_e$ gegen E für $E < 0,12$ V (d. h. im Bereich der hexagonalen Phase) erhält man eine Gerade mit dem Steigungs-

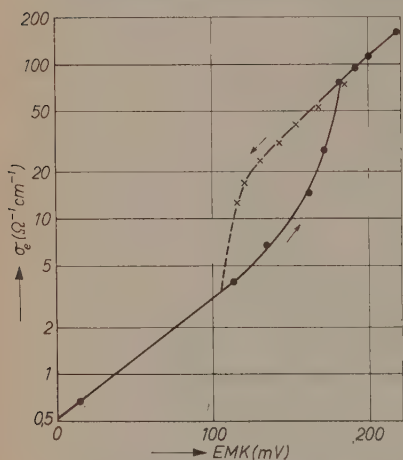


Abb. 8. Elektronenleitfähigkeit von Kupfersulfid bei 400°C

maß $18,5 \text{ V}^{-1}$ in hinreichender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert $F/RT = 17,3 \text{ V}^{-1}$ nach Gl.(9). Bei Erhöhung der Spannung über $E = 0,12$ V steigt die Leitfähigkeit rascher als exponentiell mit E an, da die hexagonale Phase in die kubische Phase übergeht. Oberhalb $0,18$ V findet man wiederum eine lineare Abhängigkeit mit der Steigung $19,5 \text{ V}^{-1}$. Bei Erniedrigung der Spannung E entsprechend einer Erhöhung von μ_{Cu} wird eine Hysterese in Übereinstimmung mit den Titrations beobachtet. Der von J. B. WAGNER und C. WAGNER¹⁰ bereits beobachtete starke Leitfähigkeitszuwachs bei 400°C bei

aufgezwungenen Potentialen zwischen 0,1 und 0,2 V ist somit nicht der Besonderheit einer einzelnen Phase, sondern dem Übergang von hexagonaler zu kubischer Phase zuzuschreiben.

Durch Extrapolation der oberhalb $E = 0,2$ V beobachteten Geraden auf $E = 0$ V erhält man einen extrapolierten Wert für die Elektronenleitfähigkeit der kubischen Phase im metastabilen Gleichgewicht mit Kupfer bei 400°C von $2,0 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Kupferionenleitfähigkeit der kubischen Phase bei 400°C beträgt nach Abschnitt 11: $1,6 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ unabhängig von dem Cu/S -Verhältnis. Somit erhält man für kubisches Kupfersulfid im metastabilen Gleichgewicht mit Kupfer bei 400°C eine extrapolierte Gesamtleitfähigkeit von

3,6 $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in ungefährer Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 2 mitgeteilten Meßwert von 3,7 $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für 430°C.

Aus einander zugeordneten Meßwerten des Kupferdefizits $\delta \cong \delta^*$ und der Elektronenleitfähigkeit σ_e erhält man mit Hilfe von Gl.(8) Beweglichkeiten der Defektelektronen von 0,9 $\text{cm}^2/\text{V sec}$ für die hexagonale Phase und 1,7 $\text{cm}^2/\text{V sec}$ für die kubische Phase bei 400°C. Zum Vergleich sei erwähnt, daß MIYATANI und SUZUKI¹⁵ aus dem Auf- bzw. Abbau von Potentialdifferenzen zwischen Sonden an hexagonalem Kupfersulfid beim Ein- oder Ausschalten des Stromes Defektelektronenbeweglichkeiten zwischen 0,4 und 0,8 $\text{cm}^2/\text{V sec}$ berechnet haben.

7. Bestimmung der Umwandlungswärme für den Übergang der hexagonalen Phase in die kubische Phase im Gleichgewicht mit Kupfer bei 430°C

Die in Tab.3 mitgeteilten Meßwerte für die Zusammensetzungen der hexagonalen Phase im Gleichgewicht mit der kubischen Phase und der kubischen Phase im Gleichgewicht mit der hexagonalen Phase erlauben eine Berechnung der Enthalpieänderung ΔH° für die Umwandlung der hexagonalen in die kubische Phase. Kombiniert man Gl.(1) mit der GIBBS-DUHEM-Gleichung

$$(2 - \delta^*) d\mu_{\text{Cu}} + d\mu_{\text{S}} = 0 \quad (10)$$

und der allgemeinen Beziehung

$$\mu_{\text{Cu}_2\text{S}} = 2\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{S}}, \quad (11)$$

so erhält man:

$$d\mu_{\text{Cu}_2\text{S}} = -\delta^* F dE. \quad (12)$$

Einsetzen von Gl.(5) in Gl.(12) und Integration mit $\mu_{\text{Cu}_2\text{S}}^\circ$ als chemischem Potential von Kupfersulfid mit einem Kupferdefizit $\delta^* = 0$ als untere Grenze ergibt:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Cu}_2\text{S}} &= \mu_{\text{Cu}_2\text{S}}^\circ - RT\delta^* \\ &\cong \mu_{\text{Cu}_2\text{S}}^\circ - RT\delta \quad \text{falls} \quad \delta \gg \delta^{*\circ}. \end{aligned} \quad (13)$$

Diese Beziehung gilt sowohl für die kubische Phase (Index') als auch für die hexagonale Phase (Index''). Für den Übergang von 1 Mol

¹⁵ S. MIYATANI und Y. SUZUKI, J. phys. Soc. Japan 8 (1953) 680.

Cu_2S von der hexagonalen Phase in die kubische Phase ist daher die Änderung der freien Enthalpie

$$\Delta G = \mu'_{\text{Cu}_2\text{S}} - \mu''_{\text{Cu}_2\text{S}} = \mu'^{\circ}_{\text{Cu}_2\text{S}} - \mu''^{\circ}_{\text{Cu}_2\text{S}} - RT(\delta' - \delta''). \quad (14)$$

Auf Grund der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung $\partial \Delta G / \partial T = -\Delta S$ und der Beziehung $\Delta S = \Delta H / T$ für $\Delta G = 0$ ergibt sich

$$\Delta G^0 = \mu'^{\circ}_{\text{Cu}_2\text{S}} - \mu''^{\circ}_{\text{Cu}_2\text{S}} = -\frac{\Delta H^0}{T_g} (T - T_g), \quad (15)$$

worin ΔG^0 und ΔH^0 die Standardwerte für die Umwandlung von hexagonaler in kubische Phase sind und T_g die Gleichgewichts-

Temperatur für Koexistenz von hexagonaler und kubischer Phase ohne Kupferdefizit ist. Diese Temperatur wird näherungsweise mit der Temperatur für Gleichgewicht zwischen hexagonaler und kubischer Phase in Gegenwart von Kupfer identifiziert. Setzt man Gl. (15) in Gl. (14) ein, so erhält man als Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta G = -\frac{\Delta H^0}{T_g} (T - T_g) - RT(\delta' - \delta'') = 0 \quad (16)$$

und daraus

$$\delta' - \delta'' = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g} \right). \quad (17)$$

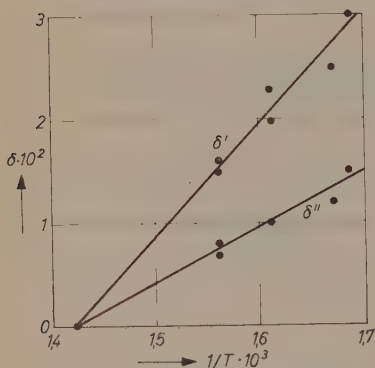


Abb. 9. Hilfsdiagramm zur Bestimmung von ΔH^0

In Abb. 9 ist δ' für Gleichgewicht mit der hexagonalen Phase und δ'' für Gleichgewicht mit der kubischen Phase als Funktion von $1/T$ aufgetragen. Erwartungsgemäß lassen sich die Meßwerte durch Geraden interpolieren. Unter Benutzung von Gl. (17) berechnet man für die Umwandlungsenthalpie $\Delta H^0 = (110 \pm 40)$ cal/Mol. UEDA⁵ schätzte diesen Wert aus der Verzögerung von Abkühlungskurven auf 90 cal/Mol.

8. Ergänzende Bemerkungen zum Zustandsdiagramm

Bereits RAHLFS⁹ hat die Möglichkeit diskutiert, daß die bei tieferen Temperaturen beobachtete Digenitphase der ungefähren Zusammensetzung $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ eine durch Kupferdefizit stabilisierte Hochtemperaturmodifikation des Kupfer(I)-Sulfids ist, jedoch diese Möglichkeit auf Grund der im Jahre 1936 vorliegenden Beobachtungen

als unwahrscheinlich abgelehnt. Auf Grund der heute vorliegenden Beobachtungen erscheint jedoch die Identität von Digenit und der oberhalb 430°C beständigen Cu_2S -Modifikation gesichert. Die Stabilisierung der kubischen Phase durch ein Kupferdefizit, d. h., Defektelektroden als gelöste „Fremdteilchen“, bis unter 100°C ist im Vergleich zu Zustandsdiagrammen anderer Systeme auffallend, erklärt sich jedoch durch die unverhältnismäßig kleine Enthalpieänderung von 110 ± 40 cal/Mol Cu_2S beim Übergang von hexagonalem in kubisches Cu_2S .

Die in Abb. 1 eingezeichneten Begrenzungskurven des Zustandsfeldes der kubischen Phase dürften sich unterhalb 80°C schneiden. Tatsächlich wurde von RÜHL³, DJURLE⁸ und DONNAY, DONNAY und KELLERUD¹⁶ bei Röntgenaufnahmen der kubischen Phase das Auftreten neuer Linien in diesem Temperaturbereich beobachtet. Die von DJURLE⁸ verzeichnete Phase $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ I ist vermutlich mit der kubischen Phase identisch, während $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ II offenbar nur metastabil auftritt und $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ III erst bei tieferen Temperaturen gefunden wird.

KUSHIDA¹⁷ hat beobachtet, daß die Leitfähigkeit von Kupfersulfid bei 550°C sprunghaft um etwa den Faktor 500 zunimmt, wenn bei schrittweiser Erhöhung des Schwefeldrucks der Wert von 0,22 Torr überschritten wird. Die Frage nach der Deutung dieser Beobachtung bleibt offen.

Die in Abschnitt 2 angegebene Unsicherheit von $\pm 8^{\circ}\text{C}$ für die Umwandlungstemperatur von hexagonalem in kubisches Cu_2S mag hoch erscheinen. Jedoch zeigt folgende Rechnung die Ursachen der Unsicherheit. Für Gleichgewicht von $\text{Cu}_2\text{S}_{\text{hex}}$ und $\text{Cu}_2\text{S}_{\text{kub}}$ bei der Gleichgewichtstemperatur T_g gilt allgemein $\Delta G^{\circ}(T_g) = 0$. Mit Hilfe der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung berechnet man für $T \cong T_g$:

$$\Delta G^{\circ}(T) = -\Delta H^{\circ}(T - T_g)/T_g.$$

Mit $T - T_g = \pm 8^{\circ}\text{C}$, $\Delta H^{\circ} = 110$ cal/Mol nach Abschnitt 7 und $T_g = 703^{\circ}\text{K}$ folgt $\Delta G^{\circ} = \pm 1$ cal/Mol. Das bedeutet also, daß die Umwandlung in der einen oder anderen Richtung innerhalb der Beobachtungszeit von etwa einem Tag erst dann eintritt, falls $|\Delta G^{\circ}|$ den Betrag von 1 cal/Mol überschreitet. Im Hinblick auf die von FRICKE¹⁸ und anderen Autoren beobachteten zusätzlichen Enthalpien

¹⁶ G. DONNAY, D. H. DONNAY and G. KULLERUD, Amer. Mineralogist 43 (1958) 228.

¹⁷ T. KUSHIDA, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A 16 (1952) 75.

fester Stoffe infolge außerthermodynamischer Kristallbaufehler erscheint dieser Betrag nicht hoch. Damit ist verständlich, daß die Gleichgewichtstemperatur nicht mit größerer Genauigkeit erhalten werden kann.

9. Prüfung der thermodynamischen Daten auf innere Konsistenz

Aus EMK-Messungen nach Abschnitt 4 und 5 erhält man das chemische Potential des Kupfers in Cu_xS relativ zu reinem Kupfer $\mu_{Cu} - \mu_{Cu}^\circ$. Durch Integration der GIBBS-DUHEM-Gleichung (10) zwischen den Zweiphasengebieten $Cu + Cu_2S$ ($x \geq 2$, $E = 0$) und $Cu_{1,75}S + CuS$ ($1,75 < x < 1,0$, $E = E^*$) erhält man unter Benutzung von Gl.(1):

$$\begin{aligned} \mu_S(Cu + Cu_2S) - \mu_S(Cu_{1,75} + CuS) \\ = \int_{\mu_{Cu}^\circ}^{\mu_{Cu}(Cu_{1,75}S + CuS)} x d\mu_{Cu}(x) = -F \int_0^{E^*} x dE(x). \end{aligned} \quad (18)$$

Aus den Messungen des Zersetzungsdruckes von CuS ist die Differenz

$$\mu_S(Cu_{1,75}S + CuS) - \mu_S^\circ = \frac{RT}{n} \ln \frac{p_{S_n}(Cu_{1,75}S + CuS)}{p_{S_n}[\text{über } S(l)]} \quad (19)$$

berechenbar, worin n die Zahl der Atome Schwefel in der Molekel bedeutet. Aus Messungen von PREUNER und BROCKMÜLLER¹⁹ extrapoliert man für 400°C einen Gesamtschwefeldruck über dem Gemenge $Cu_{1,75}S + CuS$ von 5 Torr. Nach BRAUNE, PETER und NEVELLING²⁰ beträgt der Partialdruck p_{S_n} über flüssigem Schwefel 125 Torr und der Partialdruck p_{S_n} über $Cu_{1,75}S + CuS$ kann zu 2,1 Torr geschätzt werden. Hiermit ergibt sich für die rechte Seite von Gl.(19) ein Wert von -916 cal.

Ferner ist der Standardwert $\Delta G_{Cu_2S}^\circ$ der freien Bildungsenthalpie von Cu_2S zu -22,6 kcal bekannt²¹ und dementsprechend auch

$$\mu_S(Cu + Cu_2S) - \mu_S^\circ = \Delta G_{Cu_2S}^\circ. \quad (20)$$

¹⁸ R. FRICKE, Handbuch der Katalyse, Bd. IV, S. 31, 144ff. Springer, Wien (1943).

¹⁹ G. PREUNER und I. BROCKMÖLLER, Z. physik. Chem. **81** (1913) 129.

²⁰ H. BRAUNE, S. PETER und V. NEVELING, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 32.

²¹ J. B. WAGNER and C. WAGNER, J. elektrochem. Soc. **104** (1957) 509.

Durch Subtraktion von Gl.(20) und (19) folgt mit $n = 6$:

$$\begin{aligned} \mu_S(\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}) - \mu_S(\text{Cu}_{1,75}\text{S} + \text{CuS}) &= \Delta G_{\text{Cu}_2\text{S}}^\circ \\ &- \frac{RT}{6} \ln \frac{p_{\text{S}_2}(\text{Cu}_{1,75}\text{S} + \text{CuS})}{p_{\text{S}_2}[\text{über S}(f)]}. \end{aligned} \quad (21)$$

Die numerische Auswertung ergibt für $\mu_S(\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}) - \mu_S(\text{Cu}_{1,75}\text{S} + \text{CuS})$

a) nach Gl.(18): $-22,0$ kcal,

b) nach Gl.(21): $-21,7$ kcal.

Die gute Übereinstimmung zeigt, daß die Methodik zur Messung der EMK-Werte trotz der möglichen Fehlerquellen (Sulfidzersetzung, elektronische Leitfähigkeit des CuBr) zuverlässig ist.

10. Analyse von Cu_xS -Anlaufsichten

Bei der Reaktion von metallischem Kupfer mit flüssigem Schwefel überzieht sich das Metall mit einer innen porösen und einer außen kompakten Sulfidschicht. Die Hohlräume der porösen Schicht entstehen durch die Abwanderung von Kupferionen und Elektronen von der Phasengrenze Metall/Sulfid, falls keine Relativbewegung zwischen Metall und Sulfidschicht möglich ist. Mit Hilfe einer Versuchsanordnung, die eine Relativbewegung von Metall gegenüber dem Sulfid ermöglicht, hat RICKERT²² kompakte Anlaufsichten von einigen

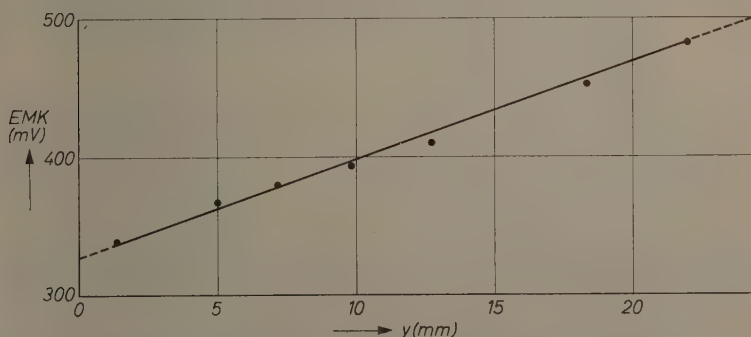


Abb. 10. Chemisches Potential des Kupfers im Kupfersulfid einer 24 mm dicken Anlaufsicht in Abhängigkeit vom Abstand y vom Kupfer, gemessen als EMK einer Kette $\text{Cu}|\text{CuBr}|\text{Cu}_x\text{S}|C$

²² H. RICKERT, Z. physik. Chem. Neue Folge **23** (1960) 355.

Zentimetern Dicke bei praktisch eindimensionaler Diffusion der Kupferionen innerhalb eines Tages bei 400°C erhalten. Eine derart erzeugte Cu_xS -Schicht wurde rasch abgekühlt und mit Hilfe einer Mikrosäge senkrecht zur Verbindungslinie Kupfer-Schwefel in einzelne Tabletten von 2 bis 3 mm Dicke zersägt, aus denen jeweils Ketten $Cu|CuBr|Cu_xS|Graphit$ aufgebaut wurden. Die EMK wurde wie in Abschnitt 5 beschrieben bei 400°C gemessen. In Abb. 10 ist die EMK gegen den Abstand y des Schwerpunktes der einzelnen Cu_xS -Tabletten vom Kupfer aufgetragen. Näherungsweise ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die Extrapolation der Geraden bis zur Grenzfläche Sulfid/Schwefel ergibt einen EMK-Wert von 0,5 V. Dieser Wert entspricht dem Zweiphasengemisch kubische Phase + CuS (Covellin). Die Extrapolation der Geraden bis zur Grenzfläche Kupfer/Kupfersulfid ergibt einen EMK-Wert von ungefähr 0,3 V, einen Wert, den RICKERT²² mit Hilfe von Sondenmessungen während des Wachstums einer Schicht bereits gefunden hat. An dieser Grenzfläche ist also kein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt, da dem Zweiphasengemisch hexagonale Phase + kubische Phase bei 400°C ein EMK-Wert von ungefähr 0,17 V entspricht.

Das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Kupfer und Schwefel bei 400°C ist hiernach kubisches Kupfer(I)-Sulfid mit örtlich variablem Kupferdefizit, während hexagonales Kupfer(I)-Sulfid nicht nachweisbar ist.

11. Berechnung von Kupferionenteil leitfähigkeit und Interdiffusionskoeffizienten für die kubische Phase bei 400°C

Der Gradient des chemischen Potentials des Kupfers in einer Anlaufschicht $\partial\mu_{Cu}/\partial y$ und die Geschwindigkeit des Schichtdickenwachstums derselben Anlaufschicht $d\Delta y/dt$ erlauben eine Berechnung der Kupferionenteil leitfähigkeit σ_{Cu^+} in der kubischen Phase. Nach C. WAGNER¹⁴ ist die Flußdichte der Kupferionen j_{Cu^+} in Mol pro Flächen- und Zeiteinheit allgemein durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials η_{Cu^+} der Kupferionen, näherungsweise jedoch durch den Gradienten des chemischen Potentials μ_{Cu} des Kupfers gegeben

$$j_{Cu^+} = - \frac{\sigma_{Cu^+}}{F^2} \partial\eta_{Cu^+}/\partial y \cong - \frac{\sigma_{Cu^+}}{F^2} \partial\mu_{Cu}/\partial y, \quad (22)$$

falls die Elektronenteil leitfähigkeit groß gegen die Kupferionenteil leitfähigkeit ist.

Die Dickenzunahme $d\Delta y/dt$ der Anlaufschicht pro Zeiteinheit ist gleich dem Volumenzuwachs, der durch ein Grammatom Kupfer bedingt wird, multipliziert mit der Zahl der Grammatome Kupfer, die je Flächen- und Zeiteinheit transportiert werden:

$$\frac{d\Delta y}{dt} = \frac{V_m}{x} j_{Cu^+}. \quad (23)$$

Hierin ist V_m das Molvolumen von Cu_xS (praktisch gleich dem Molvolumen von Cu_2S). Aus Gl.(22) und (23) folgt:

$$\sigma_{Cu^+} = - \frac{x F^2}{V_m} \frac{d\Delta y/dt}{\partial \mu_{Cu}/\partial y}. \quad (24)$$

Aus dem Gradienten des chemischen Potentials $\partial \mu_{Cu}/\partial y = -F dE/dy$ nach Abb. 10 und der von RICKERT²² gemessenen Geschwindigkeit des Schichtwachstums von $d\Delta y/dt = 1,8 \cdot 10^{-5}$ cm/sec bei 2,4 cm Schichtdicke erhält man $\sigma_{Cu^+} = 1,6$ Ohm⁻¹cm⁻¹ bei 400°C (unabhängig von der Größe des Kupferdefizits der kubischen Phase).

Weiterhin gilt das erste FICKsche Gesetz

$$j_{Cu^+} = -D(\partial c_{Cu^+}/\partial y). \quad (25)$$

D ist der Interdiffusionskoeffizient²³ und c_{Cu^+} die Konzentration der Kupferionen. Aus Gl.(23) und (25) folgt

$$D = - \frac{x}{V_m} \frac{d\Delta y/dt}{\partial c_{Cu^+}/\partial y}. \quad (26)$$

Mit $c_{Cu^+} = x/V_m$ und $x \cong 2 - \delta$ gilt

$$\frac{\partial c_{Cu^+}}{\partial y} = - \frac{1}{V_m} \frac{\partial \delta}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial y}. \quad (27)$$

Aus Gl.(26) und (27) folgt

$$D = x \frac{\partial E/\partial \delta}{\partial E/\partial y} \frac{d\Delta y}{dt}. \quad (28)$$

Aus Abb.5 und 7 entnimmt man für $\partial E/\partial \delta$ Zahlenwerte von 4 bzw. 1,2 V für die kubische Phase einerseits im Gleichgewicht mit der hexagonalen Phase, andererseits im Gleichgewicht mit CuS . Hiermit ergeben sich für D -Werte von $18 \cdot 10^{-4}$ bzw. $5,5 \cdot 10^{-4}$ cm²/sec. Aus σ_{Cu^+} kann man mit Hilfe der NERNST-EINSTEIN-Gleichung unter Vernachlässigung von Korrelationseffekten die Größenordnung des Selbstdiffusionskoeffizienten zu $0,1 \cdot 10^{-4}$ cm²/sec abschätzen. Dieser ist 1 bis 2 Zehnerpotenzen kleiner als die Interdiffusionskoeffizienten.

Ein analoger Unterschied wurde von C. WAGNER²³ für Silberionen bei Silbersulfid gefunden und folgendermaßen gedeutet: Metallionen und Elektronen wandern in der Anlaufschicht in gleicher Richtung, wobei die Elektronen entsprechend ihrer höheren Beweglichkeit die Tendenz haben, voranzueilen. Das sich ausbildende elektrische Feld verzögert die Bewegung der Elektronen und beschleunigt die Bewegung der Metallionen, so daß die Elektroneutralität der einzelnen Volumenelemente praktisch gewahrt bleibt. Analoge Verhältnisse liegen auch in Kupfer(I)-Selenid vor^{24,25}.

Herrn Prof. Dr. C. WAGNER bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ständige fördernde Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet.

²³ C. WAGNER, J. Chem. Physics 21 (1953) 1819.

²⁴ C. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. B 32 (1936) 447.

²⁵ H. REINHOLD und H. MÖHRING, Z. physik. Chem., Abt. B 38 (1937) 221.

Polyphenol-Chemilumineszenz mit Xanthenfarbstoffen

Von

D. S. BERSIS

Athen, Acharnon Str. 325

Mit 15 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 29. Januar, endgültig 1. April 1960)

Die Polyphenole werden bei Chemilumineszenzversuchen als chemilumineszierende Stoffe und oft als Löschungsstoffe angewandt.

Als chemilumineszierende Stoffe benutzt man sie, wie bekannt, bei der Reaktion von TRAUTZ-SCHORIGIN¹ und bei den Oxydationsreaktionen durch Ozon. Im allgemeinen ist ihre Quantenausbeute sehr gering. Jedoch können die Polyphenole bei richtigen Versuchsbedingungen in Gegenwart von Xanthenfarbstoffen (z. B. Rhodamin B.) eine kräftige durch Ozon erzeugte Chemilumineszenz aufweisen (Abb. 1).

Der Verfasser hat in dieser Arbeit zuerst die verschiedenen Bedingungen studiert, unter denen Polyphenole in Gegenwart von Rhodamin B. (R.B.) eine große Verstärkung der Lichtsumme aufweisen. Das emittierte Licht ist so stark, daß es in einem erleuchteten Zimmer erkennbar ist.

Studiert wurde ebenfalls der Einfluß der Carboxylgruppe auf die Form der Kurven $I = f(t)$, wenn sie in Polyphenolmoleküle eingeführt wird.

Einleitung

Weil die Lichtausbeute bei vielen Chemilumineszenzversuchen sehr gering ist, interessiert es, eine Art Verstärkung zu finden. Von BISWAS-DHAR² wurde, allerdings mit negativem Resultat, versucht, die durch Ozon erzeugte Farbstoffchemilumineszenz durch Zusätze zu verstärken. Sie haben die Zusatzsubstanzen in drei Kategorien eingeteilt:

1. Zusatzsubstanzen ohne Einfluß,
2. Zusatzsubstanzen mäßig vernichtend,
3. Zusatzsubstanzen völlig auslöschend.

¹ GRIMSEHL, Textbook of Physics, Vol. V, S. 166 (1934).

² N. N. BISWAS und N. R. DHAR, Z. anorg. allg. Chem. **173** (1928) 125.

Demgegenüber kann durch sorgfältige Wahl von Lösungsmitteln, Konzentrationen, Zusatzsubstanzen und durch günstige Farbstoffwahl oder verlängerte Ozondurchleitung (auch wenn anfangs kein Licht beobachtet wird) bewiesen werden, daß eine 4. Kategorie möglich ist, nämlich:

4. Die Zusatzsubstanzen ermöglichen eine Verstärkung der Lichtsumme. Diese Zusatzsubstanzen sind Polyphenole und deren Carboxylabkömmlinge, welche mit Ozon im Lösungsmittel CH_3COOH die Lichtsumme des R. B. bis zu 70fach erhöhen.

Diese phänomenologische Beschreibung bedeutet vom Mechanismus her, daß die bei der Oxydation von Polyphenolen durch Ozon erzeugte Energie von R. B. mit viel besserer Ausbeute als sichtbares Licht ausgestrahlt wird, als von den Polyphenolen selbst oder von ihren Oxydationsprodukten. Auch ist sie viel größer als die bei der Oxydation des R. B. selbst entstehende Energie.

Darstellung der Lösungen

Als Lösungsmittel verwendet man Eisessig (Pro Analysi E. Merck für Chromatographie). Besonders wird die Sauberkeit der Proberröhrchen und der Ozondurchleitungsröhrchen beachtet, die zuletzt öfters mit Eisessig pro analysi gespült werden. Gewöhnlich stellt man relativ

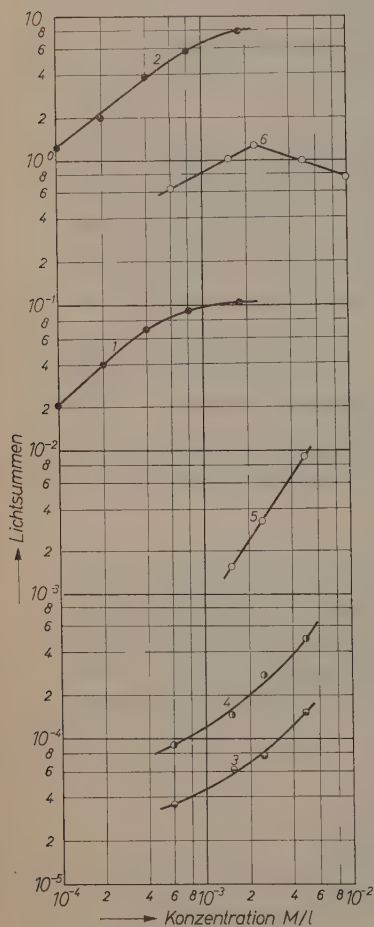


Abb. 1. Einfluß der Konzentration auf die Lichtsumme der Chemilumineszenz. 1. Verschiedene Konzentrationen von R.B. 2. Verschiedene Konzentrationen von R.B. in Gegenwart von Gallussäure (immer $2 \cdot 10^{-2}$ M/l). 3. Verschiedene Konzentrationen von Brenzcatechin. 4. Verschiedene Konzentrationen von Phloroglucin. 5. Verschiedene Konzentrationen von Gallussäure. 6. Verschiedene Konzentrationen von Gallussäure in Gegenwart von R.B. (immer $8 \cdot 10^{-5}$ M/l). Lösungsmittel Eisessig

konzentrierte Ausgangs-Lösungen (10^{-2} M) dar, aus denen durch Verdünnung die verschiedenen Versuchsansätze hergestellt werden. Weil diese Lösungen sich durch Oxydation verfärben, stellt man sie öfter frisch dar.

Die experimentelle Methode

Das Studium der Chemilumineszenzmischungen R. B. + Polyphenol wird bei folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt.

Man stellt das von Ozon durchströmte Reaktionsrohr vor den Photostrom-Vervielfacher, der durch einen stabilisierten, gleichgerichteten Hochspannungsgenerator gespeist wird. Der durch Chemilumineszenz erzeugte Photoelektronenstrom dient zum Speisen eines Gleichspannungsverstärkers. Der Ausgang desselben ist mit einem Mikroamperemeter (volle Empfindlichkeit $100 \mu\text{A}$) verbunden. Die Empfindlichkeit der Apparatur ist über sechs Größenordnungen regulierbar. In das Reaktionsrohr führt man die Ozondurchleitungsröhre, die mit einem Siemens-Ozonizator verbunden ist. Die Strömungsgeschwindigkeit der ozonisierten Luft ist für alle Versuche immer die gleiche: 64 cm^3 pro Minute. Das Volumen der gemessenen Versuchslösungen ist immer $2,5 \text{ cm}^3$. Die Unterscheidung von Chemilumineszenz und Fluoreszenz erfolgt nach der früher³ von uns angegebenen Methode.

Ergebnisse

Für die Versuche erwies sich der Farbstoff R. B. am günstigsten. Als Zusätze haben wir Polyphenole und ihre Carboxylabkömmlinge in Essigsäurelösung studiert.

1. Chemilumineszenz des R. B. und der Polyphenole unabhängig voneinander. Zunächst studiert man die Chemilumineszenz des R. B. in Essigsäurelösung durch Ozon in Abwesenheit von Polyphenolen sowie deren Chemilumineszenz einzeln in Abwesenheit von R. B. Das Resultat erscheint in den Kurven der Abb. 2, 3, 4 und 5 in vergleichbaren Maßen (Skalenteile).

2. Monoxyverbindung. In Gegenwart von Phenol tritt unter gewöhnlichen experimentellen Bedingungen eine Verringerung der Lichtsumme des R. B. ein. Also ist Phenol eine Vernichtungssubstanz und gehört zur 2. Kategorie.

³ D. S. BERSIS, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 328.

3. *Dioxyverbindungen.* Hingegen verändert sich bei einer zusätzlichen Oxygruppe die Kategorie, und solche Verbindungen gehören zur 4. Gruppe. In den Kurven der Abb.6 erscheint die Abhängigkeit

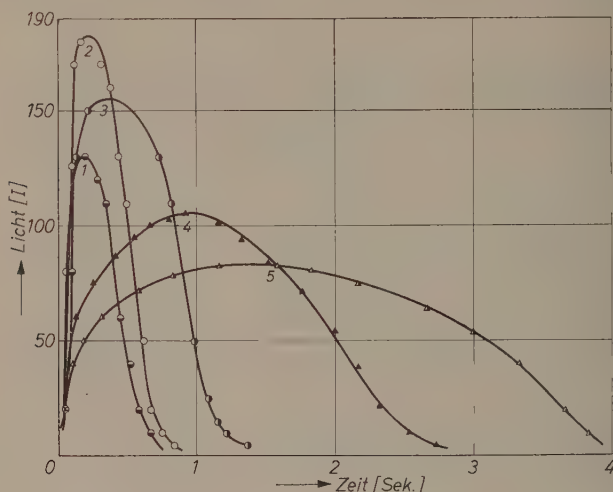


Abb.2. Rhodamin B: Chemilumineszenz durch O_3 . R.B.-Konzentration: 1 = 10^{-4} M/l, 2 = $2 \cdot 10^{-4}$ M/l, 3 = $4 \cdot 10^{-4}$ M/l, 4 = $8 \cdot 10^{-4}$ M/l, 5 = $1,6 \cdot 10^{-3}$ M/l. Lösungsmittel Eisessig. Zeit in min.

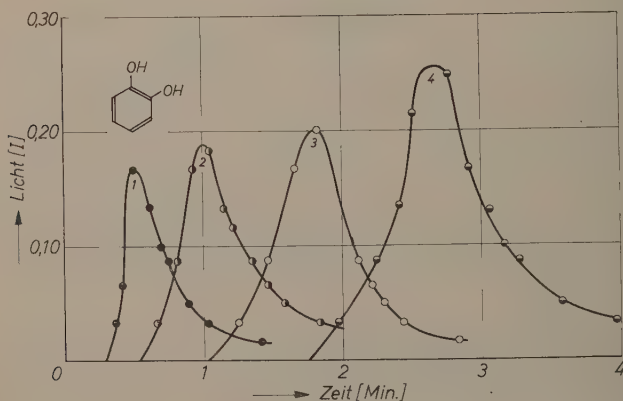


Abb.3. Brenzcatechin-Chemilumineszenz durch O_3 . Brenzcatechin-Konzentration: 1 = $6 \cdot 10^{-4}$ M/l, 2 = $1,2 \cdot 10^{-3}$ M/l, 3 = $2,4 \cdot 10^{-3}$ M/l, 4 = $5 \cdot 10^{-3}$ M/l. Lösungsmittel Eisessig

der Lichtsumme von der Konzentration. Es ist deutlich, daß die Lichtsumme der Orthoverbindung die höchste ist, dann folgt die Meta-
verbindung und schließlich die Paraverbindung. Hinsichtlich des

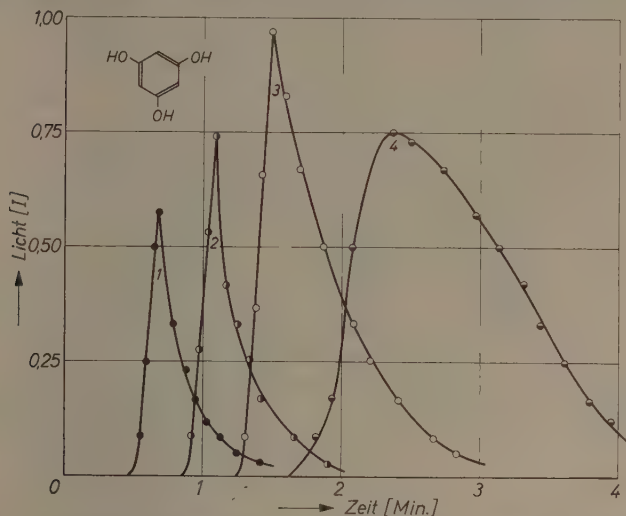


Abb. 4. Phloroglucin-Chemilumineszenz durch O_3 . Phloroglucin-Konzentration:
1 = $6 \cdot 10^{-4}$ M/l, 2 = $1,2 \cdot 10^{-3}$ M/l, 3 = $2,4 \cdot 10^{-3}$ M/l, 4 = $5 \cdot 10^{-3}$ M/l.
Lösungsmittel Eisessig

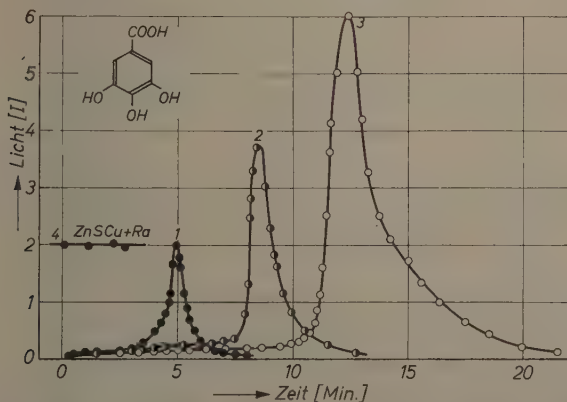


Abb. 5. Gallussäure-Chemilumineszenz durch O_3 . Gallussäure-Konzentration:
1 = $1,2 \cdot 10^{-3}$ M/l, 2 = $2,4 \cdot 10^{-3}$ M/l, 3 = $5 \cdot 10^{-3}$ M/l. Lösungsmittel Eisessig
4 = ZnSCu + Ra. (Dimensionen 3×5 mm. Distanz 5 cm für komparative Zwecke)

Maximalwertes aber hat die Metaverbindung den Vorrang, darauf folgt die Orthoverbindung und zuletzt die Paraverbindung. (Ein Beispiel gibt Abb. 7). Besonders in konzentrierten Lösungen sieht man an den Kurven, daß die Lichtemission zu Beginn der Ozonzufuhr eine

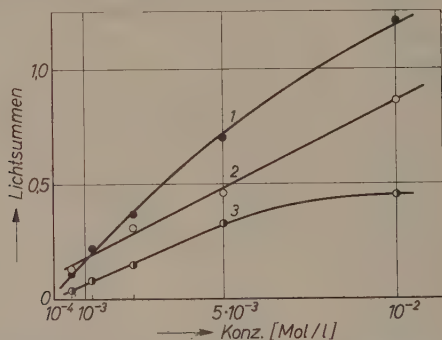


Abb. 6. Abhängigkeit der Lichtsumme von der Konzentration der Dihydroxybenzole.
1 = Brenzcatechin + $8 \cdot 10^{-5}$ M/l R.B., 2 = Resorcin + $8 \cdot 10^{-5}$ M/l R.B.,
3 = Hydrochinon + $8 \cdot 10^{-5}$ M/l R.B. Lösungsmittel Eisessig

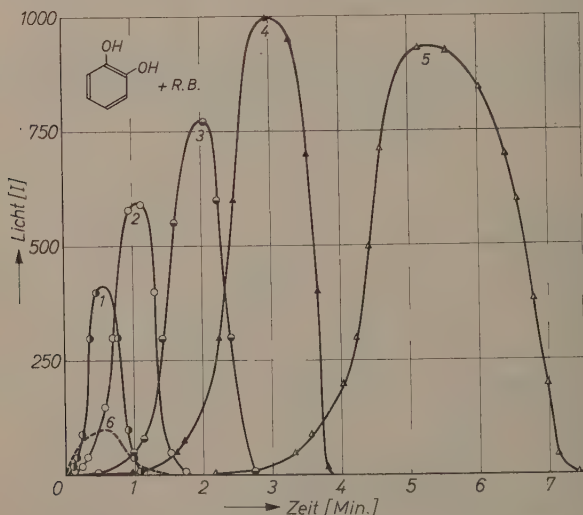


Abb. 7. Brenzcatechin + Rhodamin B, Chemilumineszenz durch O_3 . Brenzcatechin-Konzentration: 1 = $6 \cdot 10^{-4}$ M/l, 2 = $1,2 \cdot 10^{-3}$ M/l, 3 = $2,4 \cdot 10^{-3}$ M/l, 4 = $5 \cdot 10^{-3}$ M/l, 5 = 10^{-2} M/l, 6 = 0 M/l. R.B.-Konzentration immer $8 \cdot 10^{-5}$ M/l. Lösungsmittel Eisessig

Verzögerung (Inkubationszeit) aufweist. Obwohl Hydrochinon bei Lumineszenzversuchen in der Literatur⁴ als Löschungsmittel angeführt wird, sehen wir, daß es bei den angewandten experimentellen Bedingungen zur α -Kategorie gehört.

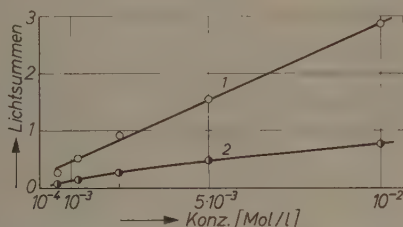


Abb. 8. Abhängigkeit der Lichtsumme von der Konzentration der Trioxybenzole. 1 = Phloroglucin + R.B. $8 \cdot 10^{-5}$ M/l, 2 = Pyrogallol + R.B. $8 \cdot 10^{-5}$ M/l. Lösungsmittel Eisessig

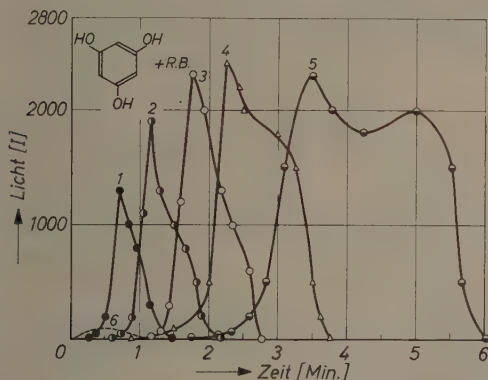


Abb. 9. Phloroglucin + Rhodamin B, Chemilumineszenz durch O_3 . Phloroglucin-Konzentration: 1 = $6 \cdot 10^{-4}$ M/l, 2 = $1,2 \cdot 10^{-3}$ M/l, 3 = $2,4 \cdot 10^{-3}$ M/l, 4 = $5 \cdot 10^{-3}$ M/l, 5 = 10^{-2} M/l, 6 = 0 M/l. R.B.-Konzentration: $8 \cdot 10^{-5}$ M/l. Lösungsmittel Eisessig

4. *Trioxy-Benzole*. Zwischen der Lichtsumme und der Konzentration besteht ein linearer Zusammenhang, wie aus den Kurven der Abb. 8 zu sehen ist. Dieser Zusammenhang wird im einzelnen in der Kurve der Abb. 9 gezeigt.

⁴ a) TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, S. 180 bis 189, 201, 222. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951. b) K. WEBER, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1362.

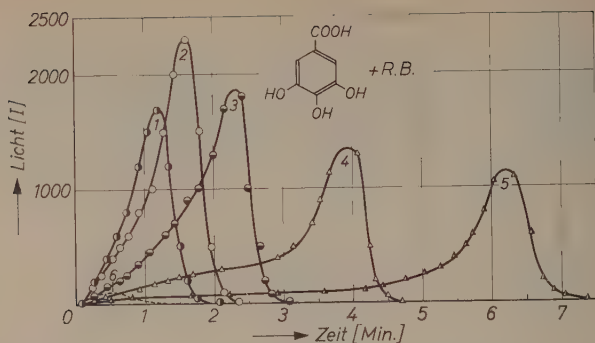


Abb. 10. Gallussäure + Rhodamin B, Chemilumineszenz durch O_3 . Gallussäure-Konzentration: 1 = $6 \cdot 10^{-4}$ M/l, 2 = $1,2 \cdot 10^{-3}$ M/l, 3 = $2,4 \cdot 10^{-3}$ M/l, 4 = $4,8 \cdot 10^{-3}$ M/l, 5 = 10^{-2} M/l, 6 = 0 M/l. R.B.-Konzentration immer $8 \cdot 10^{-5}$ M/l. Lösungsmittel Eisessig

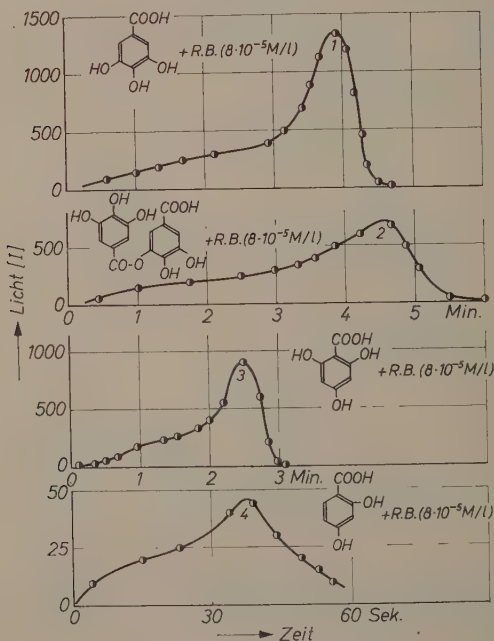


Abb. 11. Einfluß der Carboxylgruppe auf die Chemilumineszenz der Oxyverbindungen + R.B. 1 = Gallussäure + R.B., 2 = Tannin + R. B., 3 = Phloroglucincarbonsäure + R.B., 4 = Resorcincarbonsäure + R.B. Säure-Konzentration $5 \cdot 10^{-3}$ M/l. R.B.-Konzentration $8 \cdot 10^{-5}$ M/l

5. *Einfluß der Carboxylgruppe.* Führt man in die Oxyverbindungen eine Carboxylgruppe ein, so besteht keine Inkubationszeit mehr. Die Kurvenform verändert sich charakteristisch, wie die Abb.10 und 11 zeigen.

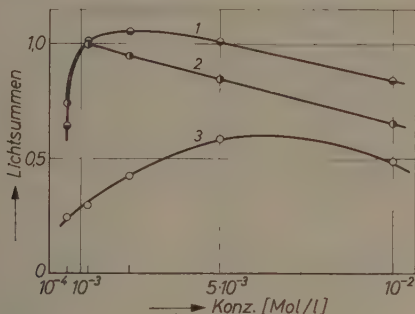


Abb. 12. Abhängigkeit der Lichtsumme von der Konzentration der Polyphenol-carbonsäuren. 1 = Gallussäure + R.B. $8 \cdot 10^{-5}$ M/l, 2 = Tannin + R.B. $8 \cdot 10^{-5}$ M/l, 3 = Phloroglucincarbonsäure + R.B. $8 \cdot 10^{-5}$ M/l. Lösungsmittel Eisessig

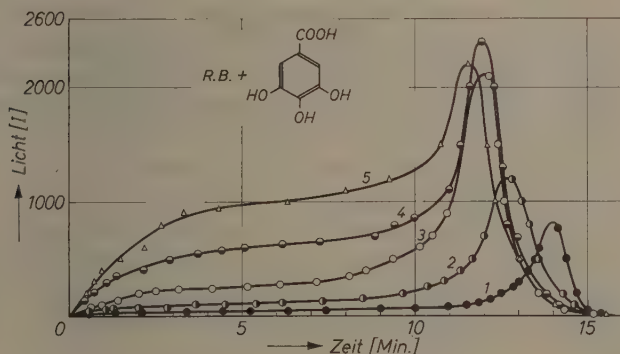


Abb. 13. Chemilumineszenz bei verschiedenen Konzentrationen von R.B. und konstanter Konzentration von Gallussäure durch O_3 . R.B.-Konzentration: 1 = 10^{-4} M/l, 2 = $2 \cdot 10^{-4}$ M/l, 3 = $4 \cdot 10^{-4}$ M/l, 4 = $8 \cdot 10^{-4}$ M/l, 5 = $1,6 \cdot 10^{-3}$ M/l. Gallussäure-Konzentration immer $2 \cdot 10^{-2}$ M/l. Lösungsmittel Eisessig

In Abb.12 sieht man die Beziehung zwischen Lichtsumme und Konzentration für die Verbindungen Gallussäure, Phloroglucinsäure und Tannin. Gallussäure ist am wirksamsten.

Tabelle 1. *Einfluß-Koeffizient der Zusatzsubstanzen*

Monooxy- verbindung	Phenol 0,5		
Dioxyverbindung	Ortho 30	Meta 21	Para 11
Trioxyverbindung	Pyrogallol 10	Phloroglucin 73	
Oxysäure	Gallussäure 26	Tannin 25	Phloroglucinsäure 15

Tab. 1 zeigt die Lichtsumme von 10^{-3} M R.B. in Gegenwart der Zusätze, bezogen auf diejenige ohne Zusatz als Einheit.

6. *Einfluß der Konzentration des R.B. auf die Mischungen.* Wie die Abb. 13 zeigt, beeinflußt die Steigerung der R.B.-Konzentration besonders den ersten Teil der Kurve. Die Abhängigkeit der Lichtsumme von der R.B.-Konzentration erscheint in Abb. 1 und 2.

7. *Lichtsummen in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Polyphenole.* Auf Abb. 1 geben die beiden Achsen in logarithmischer Skala die verschiedenen Lichtsummen im Falle der einzelnen Verbindungen und im Falle der Mischungen sowie die Konzentrationen an. Es sei bemerkt, daß die Messungen mit S4-Photokathoden gemacht wurden und die angegebenen Werte die gefundenen Werte ohne Korrektur sind. (Chemilumineszenz der R.B.-Mischungen rot, Chemilumineszenz der Gallussäure blaugrün.)

8. *Versuche mit Fluorescein statt R.B.* In der Kurve der Abb. 14 sieht man den Einfluß von Gallussäure auf die Chemilumineszenz des Fluoresceins. Obwohl wegen Gegenwart der Carboxylgruppe keine Inkubationszeit bestehen sollte, tritt erneut das Phänomen der Inkubation auf.

9. *Beweis, daß das Phänomen keine Chemifluoreszenz ist.* Es könnte möglich sein, daß die Lichtemission der Mischung Polyphenol + R.B. einer Chemifluoreszenz zuzuschreiben ist, weil das von der Polyphenol-oxydation eventuell erzeugte ultraviolette Licht die Fluoreszenz des R.B. erregen könnte. Zum Beweise, daß keine derartige unsichtbare Strahlung intermediär emittiert wird, dient der Versuch auf Abb. 15. Die Polyphenollösung mischt man mit kleinen Fluoritkristallen (Mineral mit starker, durch kurzwellige ultraviolette Strahlen er

regbarer blauer Fluoreszenz). Die Kurve beweist, daß das durch Ozon erzeugte Licht durch die Fluoritkristalle nur eine Absorption erleidet und kurzwellige, ultraviolette Chemilumineszenz nicht besteht.

10. Quantenausbeute. Schätzungen ergaben, daß je verbrauchte Ozon-Molekel $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{100}$ Lichtquanten emittiert werden.

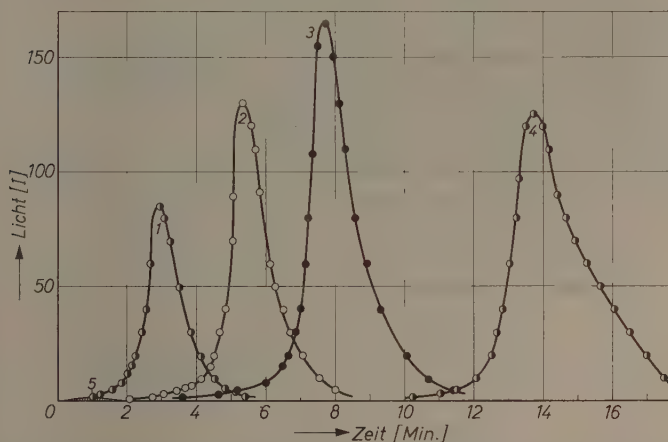


Abb. 14. Gallussäure + Fluorescein, Chemilumineszenz durch O_3 . Gallussäure-Konzentration: 1 = $6 \cdot 10^{-4}$ M/l, 2 = $1,2 \cdot 10^{-3}$ M/l, 3 = $2,4 \cdot 10^{-3}$ M/l, 4 = $5 \cdot 10^{-3}$ M/l. Fluorescein-Konzentration: $8 \cdot 10^{-5}$ M/l. Lösungsmittel Eisessig

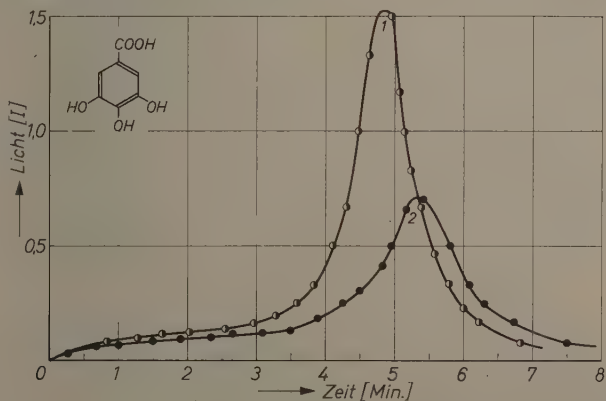


Abb. 15. Gallussäure + Fluorit-Kristalle, Chemilumineszenz durch O_3 . Gallussäure-Konzentration: 1 = $1,2 \cdot 10^{-3}$ M/l, 2 = $1,2 \cdot 10^{-3}$ M/l + Fluorit. Lösungsmittel Eisessig

Schlußfolgerungen

Es ist also festgestellt worden, daß bei der Oxydation von Polyphenolen durch Ozon in Eisessig R.B. als Sensibilisator der Chemilumineszenz wirkt und eine intensive Strahlung im Sichtbaren ausstrahlt.

Von ganzem Herzen danke ich Herrn Professor Dr. G.-M. SCHWAB für das mir entgegengebrachte große Interesse und die kostbaren Ratschläge.

Ebenfalls danke ich der „Königlich-Griechischen Forschungsförderung“ für die erwiesene Unterstützung.

Auch danke ich Fräulein DASSOPULU für die freundliche Hilfeleistung bei Durchführung dieser Arbeit.

Absorptionsspektren und Lösungsverhalten von Nichtelektrolytkomplexen mit Pyridinliganden vom Typ $[Me^{n+} X_n py_n]$

Von

E. KÖNIG und H. L. SCHLÄFER

Institut für physikalischen Chemie der Universität Frankfurt am Main

Herrn Prof. Dr. A. Magnus zum 80. Geburtstag gewidmet

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. Juni 1960)

Zusammenfassung

Die Reflexionsspektren der Pyridinkomplexe $[Me^{n+} X_n py_n]$ ($X = Cl^-$, Br^- , J^-) mit $Me^{2+} = Zn, Cd, Hg, Cu, Co, Mn, Ni, Pt$ und $Me^{3+} = Tl, Cr, Mo, Rh, Ir$ wurden im Bereich von 12500 bis 45500 cm^{-1} aufgenommen. Die langwelligeren Banden werden mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie Übergängen in dem durch das Komplexfeld veränderten Termsystem des Zentralions zugeordnet. Im kurzwelligen ultravioletten Spektralbereich tritt die Bande des Pyridinliganden auf, die gegenüber der des freien Pyridins nur unwesentlich verändert ist. Bei den Pyridinkomplexen von Cu^{II} , Pt^{II} , Mo^{III} und Ir^{III} beobachtet man außerdem im UV das Auftreten einer neuen Bande sehr hoher Intensität ($\lg \epsilon \sim 4$), die einem charge-transfer-Prozeß zugeordnet werden muß.

Die Absorptionsspektren der gleichen Verbindungsreihe in H_2O , CH_3OH und teils in $CHCl_3$ wurden studiert. Der Vergleich mit bekannten Spektren ergibt qualitative Aussagen über die in diesen Lösungen vorliegenden Ionentypen.

A. Einleitung und Problemstellung

Nichtelektrolytkomplexe mit Pyridinliganden vom Typ $[Me^{n+} X_n py_n]$, worin Me^{n+} ein Zentralion der Ladungszahl n , X ein Halogenion, py Pyridin bedeuten, sind schon seit langem wegen ihrer leichten Kristallisierbarkeit und ihrer Schwerlöslichkeit bekannt. Da jedoch der Lösungszustand dieser Verbindungen bisher nur ungenügend charakterisiert worden war, hat man ihre Absorptions-

spektren kaum untersucht, obwohl sie von beträchtlichem theoretischem Interesse sind.

Tritt das Pyridinmolekül durch Einbau in ein Komplexion unter die Wirkung des elektrischen Feldes des Zentralions, so werden die π -Elektronen des Moleküls polarisiert. Dies hat zur Folge, daß man im Spektrum der Komplexverbindung die Absorptionsbanden des Pyridins wiederfindet, jedoch sind sie gegenüber denen des freien Pyridins meist etwas nach längeren Wellen verschoben. Wir haben in einer früheren Arbeit¹ zeigen können, daß man die dabei auftretenden spektralen Verschiebungen in guter Übereinstimmung mit den an verschiedenen Pyridinkomplexen vom Elektrolyttyp gemessenen Werten erhalten kann, wenn man ausgehend von dem Termsystem des freien Pyridinmoleküls eine quantenmechanische Störungsrechnung mit einem rein elektrostatischen Störungsoperator ausführt, der die Wirkung des als Punktladung angesehenen Zentralions darstellt.

Es interessiert, ob auch in Nichtelektrolytkomplexen vom betrachteten Typ diese Bandenverschiebung beobachtet werden kann.

Neben dem für das Pyridinmolekül charakteristischen Bandensystem fand C. K. JØRGENSEN^{2,3} im UV-Spektrum von Iridium(III)-Komplexen mit Pyridinliganden eine weitere Bande hoher Intensität, die er dem Übergang eines d_e -Elektrons des Zentralions zu einem anti-bindenden π -Zustand des Pyridins zuschreibt.

Um eine genaue Zuordnung dieser Bande vornehmen zu können, muß man zunächst die Spektren einer möglichst großen Anzahl von Pyridinkomplexen verschiedener Zentralionen kennen, und die elektronische Struktur dieser Molekeln auf Grund ihrer Spektren ermitteln. Wir werden daher im folgenden über die Spektren der zu diesem Zweck ausgewählten Verbindungsreihe $[Me^{n+} X_n py_n]$ berichten und die auftretenden langwelligen Banden unter Verwendung der Ligandenfeldtheorie^{4,5} bestimmten Elektronenübergängen im Termsystem des jeweiligen Moleküls zuordnen; weiterhin werden die UV-Banden diskutiert.

¹ H. L. SCHLÄFER und E. KÖNIG, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 265.

² C. K. JØRGENSEN, Acta chem. scand. **11** (1957) 151.

³ C. K. JØRGENSEN, Acta chem. scand. **11** (1957) 166.

⁴ H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Angew. Chem. **66** (1954) 768; **70** (1958) 155.

⁵ W. MOFITT und C. J. BALLHAUSEN, Ann. Rev. Phys. Chem. **7** (1956) 107.

Tabelle 1. Lage und Zuordnung der Banden in den Reflexionsspektren von Pyridinkomplexen $[Me^{II}X_2py_2]$ mit zweiwertigem Zentralion

Die den jeweiligen Absorptionsbanden zugeordneten Elektronenübergänge im Termsystem des Zentralions im Komplexfeld werden durch Angabe des entsprechenden angeregten Zustandes gekennzeichnet (vgl. Abschnitt C). Die durch die Schwingungsstruktur bedingten Teilmaxima der innerkomplexen Pyridinbande werden mit $py 0$, $py 1$, ... bezeichnet (vgl. Tab. 3); py bedeutet das Auftreten einer breiten Pyridinbande ohne erkennbare Struktur. $ctf py$ bezeichnet die charge-transfer-Bande des Pyridins*, $ctf Cl$, $ctf Br$ und $ctf J$ die charge-transfer-Banden der entsprechenden Halogenionen. ϵ gibt den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten in Chloroform an, falls sich die betreffende Verbindung in Chloroform ohne Zersetzung löst. Eingeklammerte Wellenlängen sind etwas unsicher

Verbindung	Zuordnung	λ [$m\mu$]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	ϵ
$[Me^{II}Cl_2 py_2]$ mit $Me^{II} = Zn, Cd, Hg$	$py 0$	263	38 020	
	$py 1$	257	38 910	
	$py 2$	251	39 840	
$[CuCl_2 py_2]$	$^2T_{2g}(d_e^5 d_\gamma^4)$	700	14 290	
	$ctf py$	340	29 410	
	$ctf Cl$	(294)	34 015	
	$py 0$	263	38 020	
	$py 1$	257	38 910	
	$py 2$	251	39 840	
$[CuBr_2 py_2]$	$^2T_{2g}(d_e^5 d_\gamma^4)$	700	14 290	
	$ctf py$	410	24 390	
	$ctf Br$	365	27 400	
	$ctf py$ oder $ctf Br$	(330)	30 300	
	?	(272)	36 765	
	py	257	38 910	
$\alpha-[CoCl_2 py_2]$	4A_g	620	16 130	
	$^4T_{1g}(d_e^4 d_\gamma^3) \left\{ \begin{array}{l} ^4B_{1g} + B_{2g} \\ ^4B_{3g} \text{ (vgl. } ^{32}) \end{array} \right\}$	550	18 180	
		525	19 050	
		490	20 400	
	Dublett	395	25 300	
	$ctf Cl$ oder $ctf py$	310	32 260	
		(280)	35 715	
	$py 0$	263	38 020	
	$py 1$	257	38 910	
	$py 2$	252	39 680	

* Hierzu vgl. die demnächst erscheinende Arbeit in dieser Zeitschrift.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Zuordnung	λ [m μ]	ν [cm $^{-1}$]	ε
β -[CoCl $_2$ py $_2$]	$^4T_1(d_e^4 d_\gamma^3)$	(1000)	10000	47
	$^4T_1(d_e^5 d_\gamma^2)$	625	16000	570
		580	17230	410
		(525)	19050	~ 26
	Dublett	420	23800	~ 1,6
	ctf Cl	(310)	32260	~ 110
		(280)	35710	~ 1450
	py 0	263	38020	6350
	py 1	258	38760	7200
	py 2	252	39680	6900
[MnCl $_2$ py $_2$]	$^4T_{1g}(d_e^4 d_\gamma^3)$	600	16670	
	$^4T_{2g}(d_e^4 d_\gamma^3)$	525	19050	
		490	20400	
	$^4A_{1g}(d_e^3 d_\gamma^2)$			
	+ $^4E_g(d_e^3 d_\gamma^2)$	422	23700	
	ctf Cl oder ctf py	305	32800	
	py 0	263	38020	
	py 1	257	38910	
	py 2	251	39840	
[NiCl $_2$ py $_2$]	$^3T_{1g}(d_e^5 d_\gamma^3)$	710	14100	
	$^3T_{1g}(d_e^4 d_\gamma^4)$	435	22990	
		415	24100	
		310	32260	
	ctf Cl oder ctf py	(280)	35710	
	py 0	264	37880	
	py 1	258	38760	
	py 2	252	39680	
	py 3	246	40650	
cis-[PtCl $_2$ py $_2$]	Singulett	365	27400	
	ctf py	298	33560	>5300
	py	260	38460	>8500
trans-[PtCl $_2$ py $_2$]	Singulett	370	27030	
	ctf Cl (?)	310	32260	1400
	ctf py	288	34720	5000
		276	36230	6350
	py 0	267	37450	7000
	py 1	263	38020	8150
	py 2	(254)	39370	7600

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Zuordnung	λ [m μ]	$\bar{\nu}$ [cm $^{-1}$]	ϵ
cis-[PtBr ₂ py ₂]	Singulett	370	27 030	
	ctf Br	335	29 840	
	ctf py	305	32 800	
	py 0	274	36 500	
	py 1	267	37 450	
cis-[PtJ ₂ py ₂]	ctf J (?)	410	24 400	
	ctf py	370	27 030	
	ctf J	330	30 300	
	py	268	37 300	
	?	254	39 370	

B. Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen

Von anderen Autoren^{6,7} sowie auch von uns⁸ vorgenommene Untersuchungen der Absorptionsspektren der Lösungen von Nichtelektrolytkomplexen mit Pyridinliganden sowie Messungen der Leitfähigkeit⁹ haben ergeben, daß diese Verbindungen vielfach in Lösung nicht beständig sind.

Wir haben daher die uns interessierenden Spektren an den pulverförmigen, mit einem Weißstandard verdünnten Substanzen in Reflexion aufgenommen. Die Anwendung der Theorie der diffusen Reflexion von KUBELKA und MUNK^{10,11} auf die Reflexion an Pulvern durch KORTÜM^{12,13,14} hat ergeben, daß man aus dem in üblicher Weise gemessenen Reflexionsvermögen die typischen Farbkurven der betreffenden Stoffe ermitteln kann, die bis auf eine Verschiebung in Ordinatenrichtung mit dem wahren Absorptionsspektrum identisch sind.

⁶ W. S. FYFE, J. chem. Soc. [London] 1950, 790.

⁷ L. I. KATZIN und E. GEBERT, J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 5464.

⁸ E. KÖNIG, Diplomarbeit, Frankfurt am Main 1958.

⁹ A. A. GRINBERG, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. Berlin 1955, S. 180.

¹⁰ P. KUBELKA und F. MUNK, Z. techn. Physik 12 (1931) 593.

¹¹ P. KUBELKA, J. opt. Soc. America 38 (1948) 448.

¹² G. KORTÜM und G. SCHREYER, Angew. Chem. 67 (1955) 694.

¹³ G. KORTÜM und G. SCHREYER, Z. Naturforsch. 11A (1956) 1018.

¹⁴ G. KORTÜM und J. VOGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge 18 (1958) 110.

Die Maxima der auf diese Weise erhaltenen Reflexionsspektren von Pyridinkomplexen zweiwertiger Zentralionen finden sich in Tab.1, diejenigen dreiwertiger Zentralionen in Tab.2. Gleichzeitig sind die Zuordnungen der auftretenden Banden zu bestimmten Elektronenübergängen angegeben. Diese Zuordnungen werden in Teil C näher diskutiert. In den Abb.2, 4, 5, 6, 7, 9 und 10, die ausgewählte Beispiele dieser Spektren zeigen, ist jeweils der Logarithmus der KUBELKA-MUNK-Funktion $f(R)$ gegen die Wellenzahl $\bar{\nu}$ aufgetragen.

Dabei ist

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\varepsilon \cdot c}{0,4343 \cdot s},$$

wobei ε den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten, c die Konzentration, s den von der Korngröße abhängigen mittleren Streukoeffizienten und R das relative diffuse Reflexionsvermögen

$$R = \frac{I_{\text{refl.}}}{I_{\text{refl. Stand.}}}$$

bedeuten. $I_{\text{refl.}}$ ist die Intensität des diffus reflektierten Lichtes.

Über die UV-Absorptionsspektren von methanolischen Lösungen einer Reihe der hier untersuchten Komplexverbindungen wurde bereits an anderer Stelle⁸ berichtet. Angaben über die Absorptionsspektren von Ir^{III} - und Rh^{III} -Verbindungen dieser Reihe in Chloroform finden sich bei JØRGENSEN². Wir haben die Absorptionsspektren der Verbindungen im Bereich von 8000 bis 45500 cm^{-1} in wäßriger und methanolischer Lösung und — so weit möglich — in Chloroform nochmals aufgenommen.

Durch Veränderung von Schichtdicke und Konzentration wurde die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes in diesen Lösungen geprüft. So weit die Extinktion der Lösungen im Laufe der Zeit Änderungen erfährt, wurden die erhaltenen Absorptionsspektren bis zum Auftreten eines konstanten Endspektrums zeitlich verfolgt. Beispiele hierfür zeigen die Abb.1, 3 und 8.

Der Vergleich der Lösungsspektren mit den Reflexionsspektren der reinen pulverförmigen Substanzen einerseits und mit den bekannten Spektren der in den betreffenden Lösungsmitteln auftretenden Ionen oder Komplexen andererseits ermöglicht qualitative Aussagen über die in diesen Lösungen vorhandenen Ionentypen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Teil C mitgeteilt.

Tabelle 2. Lage und Zuordnung der Banden in den Reflexionsspektren von Pyridinkomplexen $[Me^{III}X_3py_3]$ mit dreiwertigem Zentralion

Bezeichnungen wie in Tab. 1

Verbindung	Zuordnung	λ [$m\mu$]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	ϵ
$[CrCl_3py_3]$	${}^4T_{2g}(d_e^2d_\gamma)$	630	15870	
	${}^4T_{1g}(d_e^2d_\gamma)$	450	22220	
	$ctf\ Cl$	(300)	33330	
		(274)	36500	
	$py\ 0$	263	38020	
	$py\ 1$	257	38910	
	$py\ 2$	251	39840	
$[MoCl_3py_3]$	${}^4T_{2g}(d_e^2d_\gamma)$	720	13900	(47)*
	$ctf\ py$	385	25980	3000
	$ctf\ Cl$	(310)	32260	3300
	$py\ 0$	263	38020	10050
	$py\ 1$	257	38910	14020
	$py\ 2$	251	39840	14000
	$py\ 3$	(245)	40820	13000
$[TiCl_3py_3]$	$ctf\ Cl$	(274)	36500	
	$py\ 0$	(264)	37880	
	$py\ 1$	257	38910	
	$py\ 2$	251	39840	
	$py\ 3$	(245)	40820	
1,2,3- $[IrCl_3py_3]$	Singulett (?)	(390)	25620	300
	$ctf\ py$	330	30300	6400
	$py\ 0$	(274)	36500	9900
	$py\ 1$	268	37310	9900
1,2,6- $[IrCl_3py_3]$	Triplet	440	22730	58
	$ctf\ py$	330	30300	5600
	py	270	37040	13400
1,2,3- $[IrBr_3py_3]$	Singulett (?)	(410)	24390	\sim 450
	$ctf\ py$	335	29850	\sim 8400
	py	276	36220	\sim 17200
1,2,6- $[RhCl_3py_3]$	Singulett	430	23260	110
	$ctf\ Cl$	(325)	30770	\sim 1000
		(282)	35460	4500
		272	36760	12500
	$py\ 0$	272	36760	12500
	$py\ 1$	264	37880	16000
	$py\ 2$	258	38760	16500
	$py\ 3$	(252)	39680	

* In $CHCl_3$ liegt die entsprechende Bande bei etwas anderen Wellenlängen, außerdem spaltet sie in drei Banden auf (vgl. Abschnitt C).

C. Diskussion der erhaltenen Spektren

In den gemessenen Reflexionsspektren kann man mehrere Arten von Banden unterscheiden, nämlich (i) die im langwelligen Spektralbereich auftretenden Banden niedriger Intensität, die Elektronenübergängen in dem durch das Feld der Liganden veränderten Termssystem des Zentralions zugeordnet werden können, (ii) die im ultravioletten Spektralbereich bei etwa $260\text{ m}\mu$ gelegene intensive Bande des innerkomplexen Pyridins und (iii) weitere im UV gelegene Banden hoher Intensität.

Die Zuordnung der langwelligen Banden zu bestimmten Elektronenübergängen erfolgt unter Verwendung der Ligandenfeldtheorie^{4,5,15}. Dabei wird das Zentralion so behandelt, als stände es unter der Wirkung eines elektrischen Feldes, das von den Ionen oder Dipolmolekeln herrührt, die es in erster Sphäre umgeben. Die beobachteten Banden werden Übergängen innerhalb des aus der Konfiguration d^n des Zentralions hervorgehenden Termsystems zugeordnet. Es wird angenommen, daß die auf diese Weise erfolgenden Anregungen der d -Elektronen auf die Struktur des Rumpfes als auch auf die der umgebenden Ionen praktisch ohne Einfluß sind.

Die zur Bezeichnung der auftretenden Übergänge verwendeten Terme der Komplexionen in der oben definierten Näherung werden durch Angabe der zugehörigen irreduziblen Darstellung¹⁶ und der Multiplizität charakterisiert. Zusätzlich geben wir noch die Elektronenkonfiguration im Grenzfall des starken Feldes an, aus der der betreffende Term bei Einschaltung der Elektronenwechselwirkung hervorgeht. Dabei bedeuten d_g und d_o , die zu den Darstellungen t_{2g} und e_g gehörigen drei- bzw. zweifachen Einelektronenzustände im oktaedrischen Feld. Dq ist der von SCHLAPP und PENNEY¹⁷ eingeführte Feldstärkeparameter.

Da bei den untersuchten Verbindungen die Anordnung der Liganden um das Zentralion keine regulär oktaedrische sein kann, muß eine weitere Aufspaltung der so erhaltenen Zustände durch Felder niedrigerer Symmetrie in Betracht gezogen werden. Solche Einflüsse können sich aber merklich verschieden auswirken. Soweit keine auf Felder niedrigerer Symmetrie zurückführbaren Bandenaufspaltungen zu beobachten sind, werden wir zur Interpretation der vorliegenden Spektren annehmen, daß die Abweichungen von der Symmetrie O_h in erster Näherung vernachlässigbar sind.

¹⁵ H. BETHE, Ann. Physik [5] **3** (1929) 133.

¹⁶ R. S. MULLIKEN, Physik. Rev. **43** (1933) 279.

¹⁷ R. SCHLAPP and W. G. PENNEY, Physic. Rev. **42** (1932) 666.

Die im Bereich von 37000 bis 41000 cm^{-1} auftretende Bande, die oft deutliche Schwingungsstruktur aufweist, wird nur bei Pyridin-komplexen beobachtet. Da sie fast die gleiche Lage und eine sehr ähnliche Struktur besitzt wie die entsprechende Bande des freien Pyridins, ist sie sicher dem innerkomplexen Pyridin zuzuordnen. Das freie Pyridin zeigt eine Absorptionsbande mit ausgeprägter Schwingungsstruktur. Die einzelnen Teilbanden weisen beinahe gleiche Abstände von ca. 920 cm^{-1} auf und können durch die Schwingungsquantenzahlen $v = 0, 1, 2, \dots$ charakterisiert werden (vgl. Tab. 3). Beim Einbau in einen Komplex kann durch die Wirkung des Zentralionenfeldes eine langwellige Verschiebung dieses Bandensystems eintreten, wobei die Schwingungsstruktur teilweise verwischt werden kann¹.

Tabelle 3. *Schwingungsstruktur der UV-Bande des Pyridins in wäßriger und in methanolischer Lösung*

v bedeutet die Schwingungsquantenzahl des angeregten Zustandes, λ die Wellenlänge, $\bar{\nu}$ die Wellenzahl, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten der einzelnen Teilmaxima in wäßriger, $\epsilon_{\text{CH}_3\text{OH}}$ entsprechend in methanolischer Lösung

v	λ [$\text{m}\mu$]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$	$\epsilon_{\text{CH}_3\text{OH}}$
0	263,0	38 020	2100	1830
1	256,6	38 970	3130	2680
2	250,7	39 890	2780	2450
3	245	40 810	1900	1770
4	239	41 840	1200	1180

Die auf der langwelligen Seite der Pyridinbande im UV auftretenden zusätzlichen Banden müssen ihrer hohen Intensität wegen sicher einem charge-transfer-Prozeß zugeordnet werden.

1. Pyridinkomplexe mit Zentralionen ohne d -Elektronen

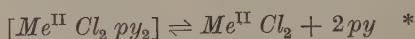
Dichlordipyridin-zink, -cadmium, -quecksilber

Da die Zentralionen Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} keine d -Elektronen besitzen, können diese Verbindungen im sichtbaren Spektralbereich nicht absorbieren. Ihre Reflexionsspektren zeigen daher nur die Bande des innerkomplexen Pyridins, deren Schwingungsstruktur in den Teilbanden mit $v = 0, 1, 2$ deutlich zu erkennen ist. Verglichen mit freiem Pyridin ist innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 1 \text{ m}\mu$ keine

spektrale Verschiebung dieser Bande zu erkennen und auch hier weist die bei $257\text{ m}\mu$ gelegene Teilbande mit $\nu = 1$ die höchste Intensität auf.

Die Strukturaufklärung von $[\text{HgCl}_2 \text{ py}_2]^{18}$ ergab, daß jedes Quecksilberatom von zwei *Cl*-Atomen im Abstand von $2,34\text{ \AA}$, zwei *N*-Atomen im Abstand von $2,60\text{ \AA}$ und zwei weiteren *Cl*-Atomen im Abstand von $3,25\text{ \AA}$ in einer verzerrt oktaedrischen Anordnung umgeben ist. Nach GRDENIĆ¹⁸ kann man diese Struktur aus diskreten Molekeln von HgCl_2 aufgebaut denken, an die das Pyridin ähnlich wie Kristallwasser nur lose gebunden ist. Die aus den Spektren der obigen drei Verbindungen folgende Tatsache, daß in ihnen das Pyridinmolekül durch das Metallion nur sehr wenig beeinflusst wird, findet damit leicht ihre Erklärung.

In wäßriger Lösung erfolgt sofort Zerfall in Metallchlorid und freies Pyridin. In Methanol und Äthanol sind beide Verbindungen schwerlöslich. Nach erfolgter Auflösung beobachtet man im Spektrum die Absorption des freien Pyridins, wobei die Extinktion genau der Menge des vorher in der Verbindung enthaltenen Pyridins entspricht. Da in diesen Lösungen das LAMBERT-BEERSche Gesetz erfüllt ist, muß das Gleichgewicht



praktisch vollständig auf die rechte Seite verschoben sein.

Trichlortripyridin-thallium(III)

Auch hier beobachtet man nur das Auftreten der Bande des innerkomplexen Pyridins, deren Fuß aber, verglichen mit der bei Pyridinkomplexen zweiwertiger Zentralionen beobachtbaren Bande, verbreitert ist (Abb. 7). Da am langwelligen Abfall bei ca. $274\text{ m}\mu$ eine Schulter angedeutet ist, ist der Pyridinbande sehr wahrscheinlich eine zweite Bande überlagert. Bei dieser kann es sich in Analogie zu den Verhältnissen in alkoholischen Lösungen (vgl. unten) um die charge-transfer-Bande des innerkomplexen Chlors handeln. Liegt deren Maximum zwischen 245 und $251\text{ m}\mu$, so werden durch diese Überlagerung auch die Intensitätsverhältnisse der Schwingungsteilbanden erklärt, von denen die mit $\nu = 2$ hier am intensivsten ist.

¹⁸ D. GRDENIĆ und I. KRSTANOVIĆ, Arhiv Kemiju [Arch. Chim.] **27** (1955) 143.

* In welcher Form das Salz $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ in Lösung vorliegt, kann aus dem Spektrum nicht entnommen werden.

In wäßriger Lösung erfolgt sofortige Zersetzung unter Ausscheidung von $Tl(OH)_3$. In Methanol ist bei einer Konzentration von 0,0005 Mol/l die Teilbande $\nu = 3$ am intensivsten (Abb. 1). Dafür kann eine einfache Erklärung gegeben werden, wenn man annimmt, daß sich der Bande des freien Pyridins eine bei kürzeren Wellen gelegene nicht strukturierte Bande überlagert. Die charge-transfer-Bande des Chlorids tritt nun in methanolischen Lösungen von $TlCl_3$

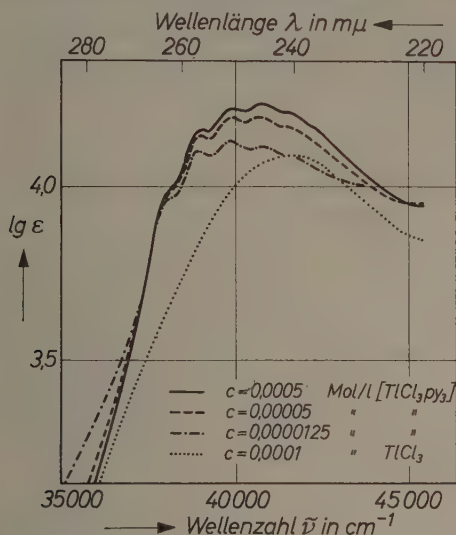


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der UV-Bande von $[TlCl_3.py_3]$ in Methanol. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt nicht. Die beobachtete Bandenform ergibt sich durch Superposition der Bande des freien Pyridins und der zum Vergleich mit eingezeichneten langwellig verschobenen Elektronenübergangsbände des Chloridions, wie sie in Lösungen von $TlCl_3$ in Methanol auftritt

bei 241 $m\mu$ auf, während ihr Maximum beim freien Chloridion in wäßriger Lösung bei 180 $m\mu$ gelegen ist. Bekanntlich wird die Bande des freien Liganden beim Einbau in einen Komplex langwellig verschoben¹⁹. Daraus ist zu schließen, daß methanolische Lösungen von $TlCl_3$ Thallium-chloro-komplexe enthalten, vermutlich gemischte Chloro-alkoholato-komplexe. Den Umriß der an methanolischen Lösungen von $[TlCl_3.py_3]$ beobachteten Bande kann man tatsächlich

¹⁹ M. LINHARD und M. WEIGEL, Z. anorg. Chem. **266** (1951) 49; H. L. SCHLÄER, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 222.

erhalten durch geometrische Addition der Bande des freien Pyridins und der an methanolischen Lösungen von $TlCl_3$ bei $241\text{ m}\mu$ beobachteten langwellig verschobenen charge-transfer-Bande des Chloridions. Daraus folgt, daß $[TlCl_3 \cdot py_3]$ in methanolischer Lösung praktisch vollständig in Pyridin und Thallium-chloro-komplexe zerfallen ist.

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz ist in diesen Lösungen nicht erfüllt. Mit steigender Verdünnung nimmt die Intensität der Bande $v = 3$ ab, so daß schließlich wie beim freien Pyridin die Teilbande $v = 1$ die intensivste wird (vgl. Abb. 1). Dies kann durch Intensitätsabnahme der innerkomplexen charge-transfer-Bande des Chloridions infolge der Dissoziation der zunächst gebildeten Thallium-chloro-komplexe gedeutet werden.

2. Pyridinkomplexe mit Zentralionen der ersten Übergangsmetallreihe

Dichlordipyridin- und Dibromdipyridinkupfer

Die röntgenographische Strukturbestimmung von $[CuCl_2 \cdot py_2]$ durch DUNITZ²⁰ ergab planare quadratische Anordnung von zwei Cl- und zwei N-Atomen um jedes Cu-Atom ($Cu-Cl$ 2,28 Å; $Cu-N$ 2,02 Å), die durch zwei weiter entfernte Cl-Atome ($Cu-Cl$ 3,05 Å) zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt wird. Diese Struktur entspricht den beim Cu^{2+} infolge der Wirkung des JAHN-TELLER-Effektes²¹ erwarteten Verhältnissen²².

Die Reflexionsspektren der beiden Verbindungen weisen bei 14285 cm^{-1} die für das Cu^{2+} -Ion in oktaedrischer Koordination charakteristische langwellige Bande auf (vgl. Tab. 1 und Abb. 2). Diese Bande kommt zustande durch einen Übergang zwischen den beiden Spalttermen ${}^2E_g(d_e^6 d_g^3)$ und ${}^2T_{2g}(d_e^5 d_g^4)$ des aus der Elektronenkonfiguration d^9 hervorgehenden 2D -Terms des freien Ions. Da die sicherlich vorhandene zusätzliche Aufspaltung durch das Feld der Symmetrie D_{2h} an der beobachteten Bande praktisch kaum in Erscheinung tritt, kann man aus ihrer Lage im Spektrum einen Dq -Wert von 1428 cm^{-1} abschätzen. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der Stellung des Pyridins in der spektrochemischen Serie^{23,24}.

²⁰ J. D. DUNITZ, Acta Crystallogr. [London] **10** (1957) 307.

²¹ H. A. JAHN and E. TELLER, Proc. Roy. Soc. [London] **161** (1937) 220

²² L. E. ORGEL and J. D. DUNITZ, Nature [London] **179** (1957) 462.

²³ K. FAJANS, Naturwissenschaften **11** (1923) 165.

²⁴ R. TSUCHIDA, Bull. chem. Soc. Japan **13** (1938) 388, 436.

Die im UV auftretende Pyridinbande zeigt gegenüber dem freien Pyridin keine spektrale Verschiebung. Die Teilbanden $v = 0, 1, 2$ sind beim $[CuCl_2 py_2]$ deutlich, beim $[CuBr_2 py_2]$ an der Unsymmetrie der Bande zu erkennen*.

Daneben beobachtet man bei beiden Verbindungen an der langwelligeren Seite der innerkomplexen Pyridinabsorption eine neue Bande

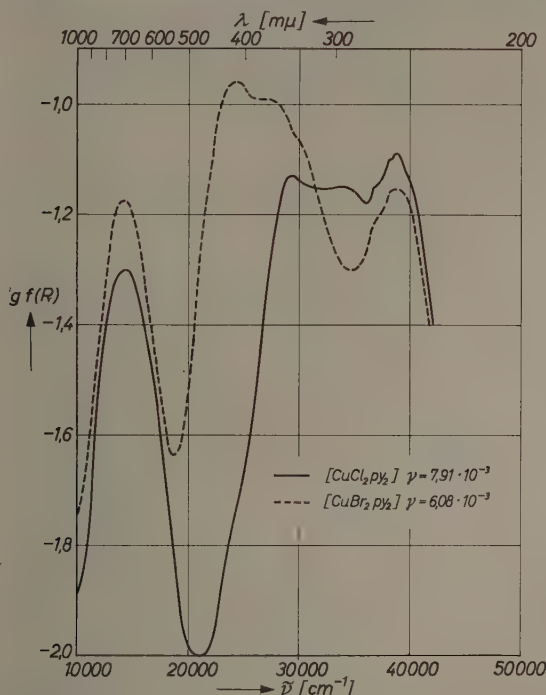


Abb. 2. Reflexionsspektrum von $[CuCl_2 py_2]$ und $[CuBr_2 py_2]$. γ bedeutet den Molenbruch der untersuchten Verbindungen

* Das Absinken der zu ϵ proportionalen Funktion $f(R)$ in den angegebenen Reflexionsspektren bei Wellenlängen unterhalb $240 m\mu$ ist bedingt durch die Abnahme des absoluten diffusen Reflexionsvermögens der verwendeten Weißstandards in diesem Bereich. Üblicherweise mißt man das relative diffuse Reflexionsvermögen der Probe $R = R_{abs. Probe} / R_{abs. Standard}$ bezogen auf einen als nichtabsorbierend angenommenen Weißstandard, für den man $R_{abs. Standard} = 1$ setzt. Wird jedoch $R_{abs. Standard} < 1$ wie im vorliegenden Fall, so nimmt das gemessene relative Reflexionsvermögen R scheinbar zu. Dadurch sinkt zugleich $f(R) = (1 - R)^2 / 2R$ stark ab.

hoher Intensität. Bei $[CuCl_2 py_2]$ erkennt man zwei Maxima. Bei $[CuBr_2 py_2]$ läßt eine Schulter vermuten, daß insgesamt mindestens drei einzelne Banden vorhanden sind, deren Intensität zudem höher ist als beim Chlorokomplex (Abb. 2).

In wäßriger Lösung wird die langwellige Bande nach $800\text{ m}\mu$ verschoben, während der UV-Teil des Spektrums auch hinsichtlich der Höhe der Extinktion mit dem des Pyridins übereinstimmt, das beim Zerfall der Verbindung frei wird. Demnach zerfällt $[CuCl_2 py_2]$ in Wasser praktisch vollständig in Pyridin, Chloridionen und das Ion $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, das durch die Lage seiner langwelligen Bande bei $800\text{ m}\mu$ charakterisiert wird.

In Methanol liegt die langwellige Bande bei $840\text{ m}\mu$. Am langwelligen Abfall der Pyridinbande treten zwei Schultern bei 330 und $280\text{ m}\mu$ auf. Überlagert man die Spektren, die man an methanolischen Lösungen der aus $[CuCl_2 py_2]$ möglicherweise entstehenden Zerfallsprodukte $CuCl_2$ und 2 Pyridin beobachtet, so erhält man eine Kurve, die mit dem obigen Spektrum bis auf einen kleinen Intensitätsabfall der bei $330\text{ m}\mu$ angedeuteten Schulter übereinstimmt (Abb. 3). Im Reflexionsspektrum von kristallisiertem $[CuCl_2 py_2]$ tritt bei $340\text{ m}\mu$ eine sehr intensive Bande auf. Es liegt nahe, die erhöhte Intensität der bei $330\text{ m}\mu$ auftretenden Schulter auf einen Anteil an nicht zersetztem $[CuCl_2 py_2]$ zurückzuführen. Demnach zerfällt $[CuCl_2 py_2]$ in Methanol nicht vollständig. Der geringe Unterschied der beiden Spektren deutet jedoch auf einen weitgehenden Zerfall hin. Die charge-transfer-Bande des Cl^- -Ions ist in methanolischen Lösungen von $CuCl_2$ von $180\text{ m}\mu$ nach $270\text{ m}\mu$ verschoben. Daraus ist zu schließen, daß in Lösungen von $[CuCl_2 py_2]$ in Methanol neben freiem Pyridin Kupfer-chlorokomplexe vorliegen, ebenso wie in methanolischen Lösungen von $CuCl_2$. Die starke Konzentrationsabhängigkeit der bei $280\text{ m}\mu$ auftretenden Schulter zeigt weiterhin, daß die dabei vermutlich gebildeten Chloro-alkoholato-komplexe mit steigender Verdünnung teilweise dissoziieren (Abb. 3). $[CuBr_2 py_2]$ zeigt analoges Verhalten.

In Chloroform weist nur $[CuBr_2 py_2]$ eine merkliche Löslichkeit auf. Die Maxima des in dieser Lösung aufgenommenen Absorptionsspektrums liegen im Vergleich zum Reflexionsspektrum teilweise bei etwas veränderten Wellenlängen (vgl. Tab. 4). Die langwellige Bande ist deutlich aufgespalten und besitzt eine so hohe Intensität, wie sie in der Regel nur bei Komplexverbindungen ohne Symmetriezentrum beobachtet wird. Das Lösungsspektrum erfährt im Laufe der Zeit

Tabelle 4. Absorptionsbanden von $[CuBr_2 py_2]$ in Chloroform

Zuordnung	λ [m μ]	$\bar{\nu}$ [cm $^{-1}$]	ϵ
$^2T_2(d_e^8 d_\gamma^3)$	860	11630	342
	780	12810	334
ctf py	400	25000	2000
ctf Br	345	29000	3600
ctf Br	315	31750	3850
py 0	263	38020	7900
py 1	(257)	38910	9000

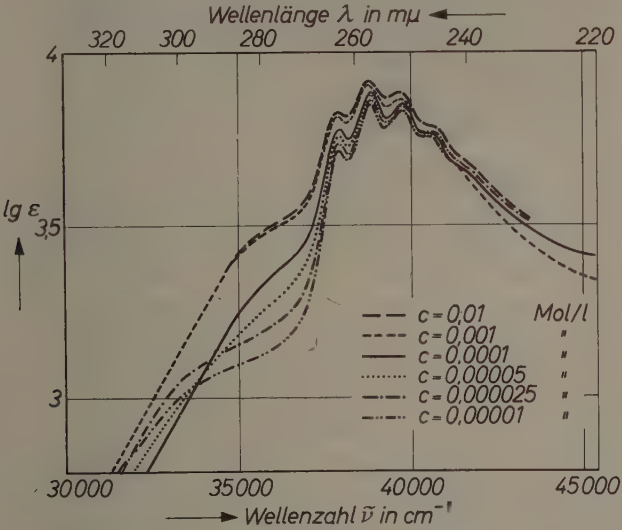


Abb.3. Konzentrationsabhängigkeit des UV-Spektrums von $[CuCl_2 py_2]$ in Methanol

praktisch keine Veränderung. Wir nehmen daher an, daß $[CuBr_2 py_2]$ in Chloroform molekular gelöst ist, wobei die Liganden an das Cu^{2+} -Ion in verzerrt tetraedrischer Anordnung koordiniert sind*, was die erhöhte Intensität des Überganges $^2E(d_\gamma^4 d_e^5) \rightarrow ^2T_2(d_\gamma^3 d_e^6)$ erklärt (vgl. auch die bei $[CoCl_2 py_2]$ vorliegenden Verhältnisse).

α - und β -Dichlordipyridinkobalt(II)

Dichlordipyridinkobalt kommt in zwei Modifikationen, einer violetten α - und einer blauen β -Form vor, die sich durch ihren Gitteraufbau unterscheiden. Die Strukturaufklärung von α - $[CoCl_2 py_2]$

* Die effektive Symmetrie ist O_{2v} .

durch DUNITZ²⁰ ergab, daß im Kristall polymere Ketten vorliegen, in denen die Koordination um die Co-Atome oktaedrisch ist (Co—Cl 2,49 Å; Co—N 2,14 Å). Die erhaltenen Strukturwerte wurden von FERRONI und BONDI²⁵ bestätigt. Für β -[CoCl₂py₂] dagegen wird in Analogie zur Struktur von Dichlor-di-p-toluidinkobalt²⁶ tetraedrische Koordination der Kobaltatome diskutiert.

Dies wird durch die Ergebnisse magnetischer Untersuchungen gestützt. Da bei oktaedrisch koordiniertem Co²⁺ der dreifache ⁴T_{1g}-Term Grundterm ist, erwartet man in diesem Fall einen größeren Bahnmomentbeitrag, während bei tetraedrischer Koordination mit dem einfachen ⁴A_{2g}-Grundterm das magnetische Moment näher bei dem nach der reinen Spinformel zu erwartenden Wert liegen sollte. Man findet für die α -Form $\mu_{\text{eff}} = 5,34$ B.M., für die β -Form $\mu_{\text{eff}} = 4,60$ B.M.^{27,28}.

Ein weiteres Argument für tetraedrische Koordination des Kobalts im β -[CoCl₂py₂] liefern die vorliegenden spektroskopischen Untersuchungen. Gemäß der LAPORTESchen Regel dürfen bei elektrischer Dipolstrahlung nur Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Parität vorkommen. Nun haben *d*-Elektronen gerade Parität, doch kann bei Komplexmolekeln ohne Inversionszentrum die Beteiligung von *p*-Funktionen des Zentralions zur Intensität beitragen²⁹, während bei Molekeln mit Inversionszentrum die beobachteten Intensitäten nur in Kombination mit Schwingungsübergängen erklärt werden können³⁰. Demnach sollten die auftretenden langwelligen Banden bei Molekeln der Symmetrie *T_d* verglichen mit solchen der Symmetrie *O_h* eine erhöhte Intensität aufweisen. Das wird auch beobachtet (Abb. 4).

Der aus der Konfiguration *d*⁷ hervorgehende ⁴F-Term des freien Ions spaltet im Feld der Symmetrie *O_h* in die drei Terme ⁴T_{1g}, ⁴T_{2g} und ⁴A_{2g} auf, von denen der ⁴T_{1g}-Spaltterm mit dem aus dem höher liegenden ⁴P-Term hervorgehenden ⁴T_{1g} in Konfigurationswechsel-

²⁵ E. FERRONI und E. BONDI, Suppl. La Ricerca Scient. (1958) 458.

²⁶ G. B. BOKIJ, T. I. MALINOWSKIJ und A. V. ABLOV, Kristallografija 1 (1956) 49.

²⁷ E. P. BARKWORTH and S. SUGDEN, Nature [London] 134 (1937) 374.

²⁸ R. S. NYHOLM, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 7 (1953) 377.

²⁹ L. J. F. BROER, C. J. GORTER and J. HOORSCHAGEN, Physica 11 (1945) 231.

³⁰ C. J. BALLHAUSEN, Progress in Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, N.Y. 1960, Bd. 2 (erscheint demnächst).

wirkung tritt. Die im Spektrum des $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ -Ions auftretenden Banden werden folgendermaßen zugeordnet:

$$\begin{aligned}\nu_1\{^4T_{1g}(d_e^5 d_\gamma^2) \rightarrow ^4T_{2g}(d_e^4 d_\gamma^3)\} &= 8000 \text{ cm}^{-1}; \\ \nu_2\{^4T_{1g}(d_e^5 d_\gamma^2) \rightarrow ^4A_{2g}(d_e^3 d_\gamma^4)\} &= 16000 \text{ cm}^{-1}; \\ \nu_3\{^4T_{1g}(d_e^5 d_\gamma^2) \rightarrow ^4T_{1g}(d_e^4 d_\gamma^3)\} &= 20200 \text{ cm}^{-1}{}^{31}.\end{aligned}$$

Die Anordnung der jedes Co^{2+} -Ion im α - $[CoCl_2 py_2]$ umgebenden Chlorionen ist rechteckig planar²⁰. Also steht jedes Co^{2+} -Ion unter der Wirkung eines Feldes der effektiven Symmetrie D_{2h} . In einem solchen Feld wird die Entartung eines T_{1g} -Terms aufgehoben. Er spaltet in $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ auf, während ein A_{2g} -Term in einen Term A_g übergeht. Da es wenig wahrscheinlich ist, daß diese Symmetrierniedrigung eine Bandenaufspaltung von ca. 3000 cm^{-1} hervorrufen kann, nehmen wir an, daß die bei etwa 16000 cm^{-1} gelegene Bande (vgl. Abb. 4) den Übergang zum Zustand 4A_g darstellt. Die folgenden drei nahe beisammen liegenden Banden sollten dann den Übergängen zu den drei Spaltprodukten des $^4T_{1g}(d_e^4 d_\gamma^3)$ -Terms im Feld der Symmetrie D_{2h} zugeordnet werden.

Bei der Symmetrie T_d ist die Reihenfolge der Spaltterme umgekehrt. Im Reflexionsspektrum von β - $[CoCl_2 py_2]$ (Abb. 4) erkennt man von dem im Ultraroten gelegenen Übergang $^4A_2(d_e^3 d_\gamma^4) \rightarrow ^4T_1(d_e^4 d_\gamma^3)$ nur den Anstieg, während der meist sehr intensive Übergang $^4A_2(d_e^3 d_\gamma^4) \rightarrow ^4T_1(d_e^5 d_\gamma^2)$ hier bei 16000 cm^{-1} auftritt. Die beobachtete Feinstruktur dieser Bande zeigt sich auch im Spektrum des $[CoCl_4]^{2-}$ -Ions. Sie dürfte daher weniger auf die Mitbeteiligung niedriger symmetrischer Felder (die effektive Symmetrie des Feldes um das Co^{2+} -Ion im β - $[CoCl_2 py_2]$ ist C_{2v}) als auf Wechselwirkung des $^4T_1(P)$ -Terms mit den Komponenten des schon im freien Ion in der Nähe liegenden 2G -Terms infolge von Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt werden^{31,32,33}. Eine Stütze hierfür liefert die Beobachtung von SCHMITZ-DU MONT³⁴, daß in Feldern niedrigerer Symmetrie eine weitere Aufspaltung stattfindet.

Im UV tritt bei beiden Verbindungen die Bande des innerkomplexen Pyridins mit den drei ersten Schwingungsteilbanden auf. Eine

³¹ C. J. BALLHAUSEN und C. K. JØRGENSEN, Acta chem. scand. **9** (1955) 397.

³² J. FERGUSON, J. chem. Physics **32** (1960) 528.

³³ C. K. JØRGENSEN, Mol. Phys. **1** (1958) 410.

³⁴ O. SCHMITZ-DU MONT, H. BROKOPF und K. BURKHARDT, Z. anorg. Chem. **295** (1958) 7.

spektrale Verschiebung der Bande ist nicht feststellbar. An ihrem langwelligen Abfall beobachtet man bei ~ 280 und $310 \text{ m}\mu$ je eine Schulter. Da diese vom freien Pyridin nicht bekannt ist, ist der innerkomplexen Pyridinbande wahrscheinlich mindestens eine weitere

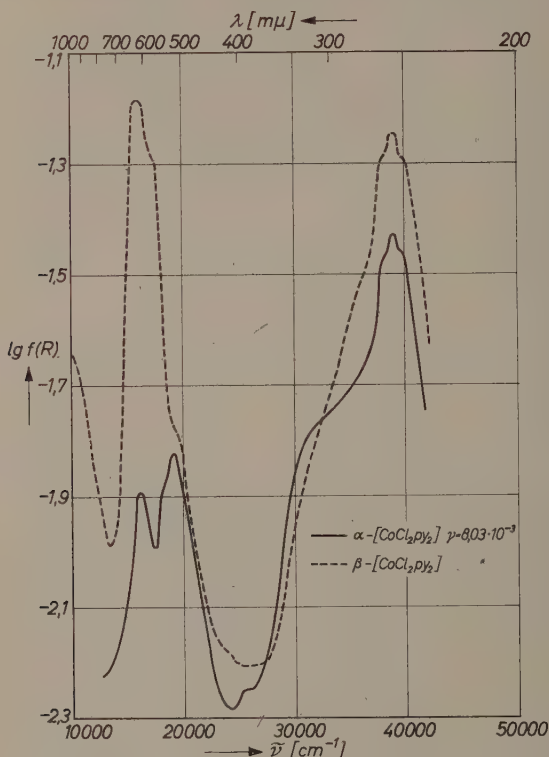


Abb. 4. Reflexionsspektrum von α - und β - $[\text{CoCl}_2\text{py}_2]$

Bande überlagert. Bei dieser kann es sich in Analogie zu den Verhältnissen in alkoholischen Lösungen um die charge-transfer-Bande des innerkomplexen Chloridions handeln.

In wäßriger Lösung findet man bei beiden Verbindungen im langwelligen Spektralbereich bei 1250 und $510 \text{ m}\mu$ die Banden des $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ions, während die Absorptionsbande im UV auch quantitativ mit der des bei dem Zerfall der Verbindungen freiwerdenden Pyridins übereinstimmt. Daraus ist zu schließen, daß sowohl α - als

auch β -[CoCl₂py₂] in wäßriger Lösung praktisch vollständig in Pyridin, Chloridionen und das Ion [Co(H₂O)₆]²⁺ zerfallen ist.

In Methanol beobachtet man bei beiden Verbindungen eine Bande bei 525 m μ und eine niedrigere Bande bei 640 m μ , während die ultrarote Bande bei ≥ 1250 m μ gelegen ist. KATZIN und GEBERT⁷ ordnen das hierbei auftretende Absorptionsspektrum dem Komplex [CoCl₂(alk)₄] zu. Die Zuordnung der einzelnen Banden zu den möglichen Elektronenübergängen kann näherungsweise analog wie beim Hexaaquoion erfolgen, da die Abweichungen von der oktaedrischen Symmetrie sich im Spektrum praktisch nicht bemerkbar machen (siehe oben). Im UV tritt wiederum die Bande des freien Pyridins auf, welche die langwellig verschobene Elektronenübergangsbande des innerkomplexen Cl⁻-Ions überdeckt, so daß deren Vorhandensein nur an einer leichten Ausbuchtung des langwelligeren Abfalls der Pyridinbande erkennbar ist. Da die Maxima dieser charge-transfer-Bande in methanolischen Lösungen von CoCl₂ bei 270 und 220 m μ gefunden werden, ist anzunehmen, daß diese Lösungen Kobalt-chloro-komplexe, vermutlich gemischte Chloro-alkoholato-komplexe enthalten. Demnach zerfallen α - und β -[CoCl₂py₂] in methanolischer Lösung in Pyridin und Kobalt-chloro-alkoholato-komplexe.

Die tiefblauen Lösungen von α - und β -[CoCl₂py₂] in Chloroform ergeben identische Absorptionsspektren, die zugleich vollkommen mit dem Reflexionsspektrum der β -Verbindung³⁵ (vgl. Abb. 4) übereinstimmen. Also erfolgt in Chloroform eine Umlagerung der offenbar nur in festem Zustand stabilen violetten α -Form in die blaue β -Form^{25,36}.

Dichlordipyridin-mangan(II)

Da Dichlordipyridinmangan mit α -[CoCl₂py₂] isomorph ist, wird es ebenso wie dieses²⁰ polymere Ketten mit oktaedrischer Koordination um jedes Mn²⁺-Ion enthalten. Das magnetische Moment beträgt nach MELLOR und CORYELL³⁷ 5,97 B.M. Es ist in guter Übereinstimmung mit dem nach der reinen Spinformel zu erwartenden Wert von 5,92 B.M.

Das Reflexionsspektrum des festen [MnCl₂py₂] wurde im Bereich von 10000 bis 27000 cm⁻¹ von ASMUSSEN und SOLING³⁸ angegeben.

³⁵ L. I. KATZIN and E. GEBERT, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 2830.

³⁶ R. S. NYHOLM, Proc. Roy. Soc. New South Wales **89** (1955) 27.

³⁷ D. P. MELLOR and C. D. CORYELL, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1786; vgl. auch ³⁸.

³⁸ R. W. ASMUSSEN und H. SOLING, Acta chem. scand. **11** (1957) 1331.

Wir haben die Messungen bis 41670 cm^{-1} ausgedehnt (vgl. Abb. 5). An der langwelligen Seite der bei 18800 cm^{-1} gelegenen Bande tritt eine Schulter auf, die in Übereinstimmung mit der oben angenommenen Struktur auf eine tetragonale Aufspaltung des ${}^4T_{1g}(d_e^4 d_\gamma)$ -Zustandes hindeutet. Die Zuordnung der übrigen Banden ist in Tab. 1 angegeben.

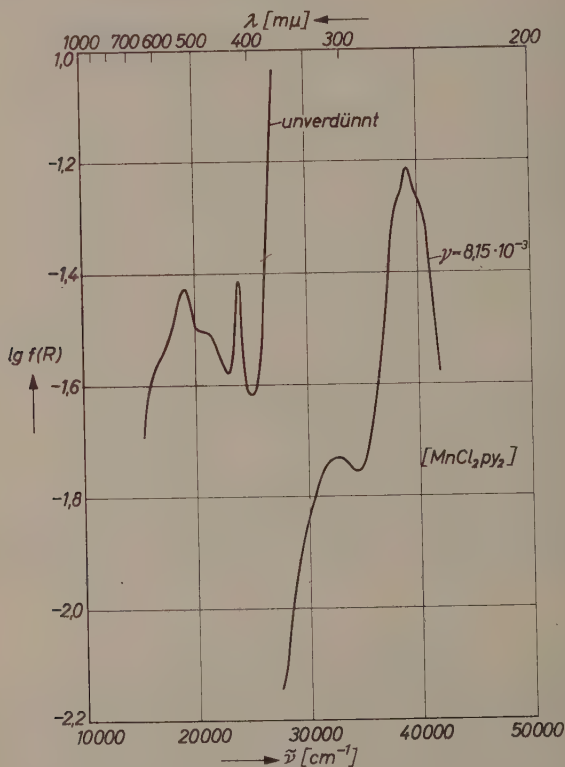


Abb. 5. Reflexionsspektrum von $[MnCl_2 py_2]$

Im UV findet man auch hier die ausgeprägte Schwingungsstruktur der Pyridinbande und eine weitere deutlich abgesetzte Bande niedrigerer Intensität bei $305\text{ m}\mu$.

Das Absorptionsspektrum von $[MnCl_2 py_2]$ in wäßriger Lösung zeigt auch hier völligen Zerfall der Verbindung in Pyridin, Chloridionen und das Ion $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ an. Auch in methanolischen Lösungen

beobachtet man das Auftreten der Absorptionsbande des freien Pyridins. Die charge-transfer-Bande des Chloridions ist in methanolischen Lösungen von $MnCl_2$ nach $\sim 240 \text{ m}\mu$ langwellig verschoben, woraus zu schließen ist, daß auch in Methanol ein Zerfall von $[MnCl_2 py_2]$ in Pyridin und Mangan-chloro-komplexe erfolgt. Da die Intensität der verschobenen Chloridbande vergleichsweise niedrig ist, dürften die wahrscheinlich gebildeten Chloro-alkoholato-komplexe zu einem erheblichen Anteil dissoziiert sein.

Dichlordipyridin-nickel(II)

Aus der Konfiguration d^8 des Ni^{2+} -Ions stammen die zwei Triplett-Terme 3P und 3F , von denen der erste beim Einbau des Ions in einen Komplex der Symmetrie O_h in einen T_{1g} -Term übergeht, während der zweite in die drei Terme A_{2g} , T_{2g} , T_{1g} aufspaltet. Die beiden T_{1g} -Spaltterme haben miteinander eine nicht zu vernachlässigende Konfigurationswechselwirkung. Die im Reflexionsspektrum von $[NiCl_2 py_2]$ bei 14100 cm^{-1} auftretende Bande (Abb. 6) ist dem Übergang $^3A_{2g}(d_e^6 d_\gamma^2) \rightarrow ^3T_{1g}(d_e^5 d_\gamma^3)$ zuzuordnen, die kurzwellige Bande mit Doppelstruktur bei 22990 und 24100 cm^{-1} dem Übergang $^3A_{2g}(d_e^6 d_\gamma^2) \rightarrow ^3T_{1g}(d_e^4 d_\gamma^4)$, bei dem das obere Niveau wahrscheinlich durch die Wirkung einer tetragonalen Feldkomponente aufgespalten ist. Wählt man einen Dq -Wert von 850 cm^{-1} , so erhält man bei Vorliegen oktaedrischer Symmetrie aus dem vollständigen Energiediagramm³⁹ für die Lage der ersten Bande 13900 cm^{-1} . Für die der zweiten ergeben sich 24200 cm^{-1} . Die dem Übergang zum $^3T_{2g}(d_e^5 d_\gamma^3)$ -Term entsprechende Bande wurde nicht beobachtet. Sie wäre bei 8650 cm^{-1} zu erwarten.

Die innerkomplexe Pyridinbande tritt im UV wiederum bei derselben Wellenlänge auf wie die entsprechende Bande des freien Pyridins. Am langwelligen Abfall beobachtet man bei 310 und $\sim 280 \text{ m}\mu$ zwei Schultern. Da in diesem Spektralbereich keine Triplett-Triplett-Übergänge mehr zu erwarten sind, dürfte es sich dabei wiederum um die langwellig verschobene Elektronenübergangsbande des Chloridions handeln.

In wäßriger Lösung beobachtet man das charakteristische Spektrum des $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ -Ions mit Maxima bei 8700 , ~ 13800 , 15400 und 25600 cm^{-1} , während im UV auch in quantitativer Hinsicht die Bande des beim Zerfall von $[NiCl_2 py_2]$ entstehenden Pyridins auftritt.

³⁹ A. D. LIEHR und C. J. BALLHAUSEN, Ann. Physik 6 (1959) 134.

Die in Methanol zu beobachtenden langwelligen Banden sind gegenüber denen des Hexaaquoions etwas nach Rot verschoben. Ihre Zuordnung kann analog wie bei diesem vorgenommen werden. Die Extinktion der im UV auftretenden Pyridinbande entspricht genau der Menge des beim völligen Zerfall von $[NiCl_2 py_2]$ entstehenden

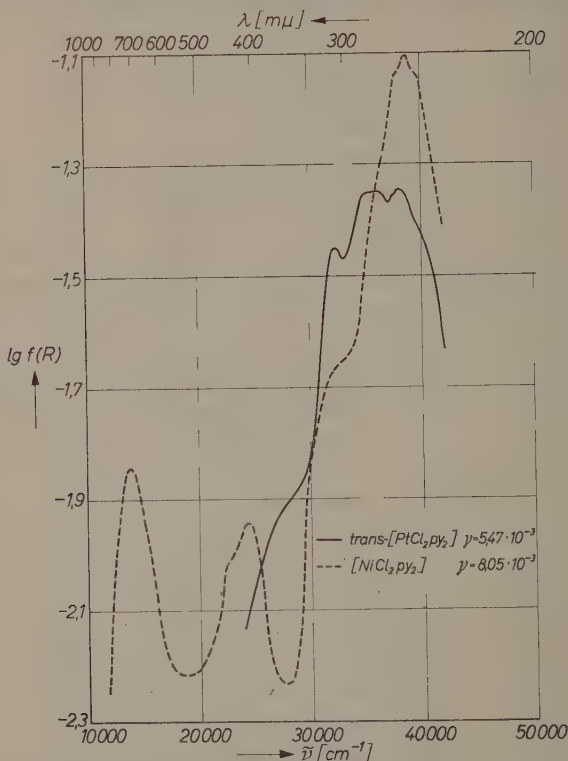


Abb. 6. Reflexionsspektrum von $[NiCl_2 py_2]$ und $trans-[PtCl_2 py_2]$

freien Pyridins. Das erste Maximum der in methanolischen Lösungen von $NiCl_2$ langwellig verschobenen Elektronenübergangsbande des Chloridions liegt bei 240 $m\mu$. Die geringfügig erhöhte Extinktion des kurzwelligen Abfalls der Pyridinbande in methanolischen Lösungen von $[NiCl_2 py_2]$ deutet an, daß das beim Zerfall der obigen Verbindung entstehende $NiCl_2$ zum Teil in Form von Nickel-chloroalkoholato-komplexen vorliegt.

Trichlortripyridin-chrom(III)

Der aus der Elektronenkonfiguration d^3 des freien Cr^{3+} -Ions hervorgehende 4F -Term spaltet im Feld der Symmetrie O_h analog wie im Fall d^7 auf, nur liegt hier der ${}^4A_{2g}$ -Zustand am tiefsten. Der T_{1g} -Term tritt in Wechselwirkung mit dem aus dem nächsthöheren 4P -Term

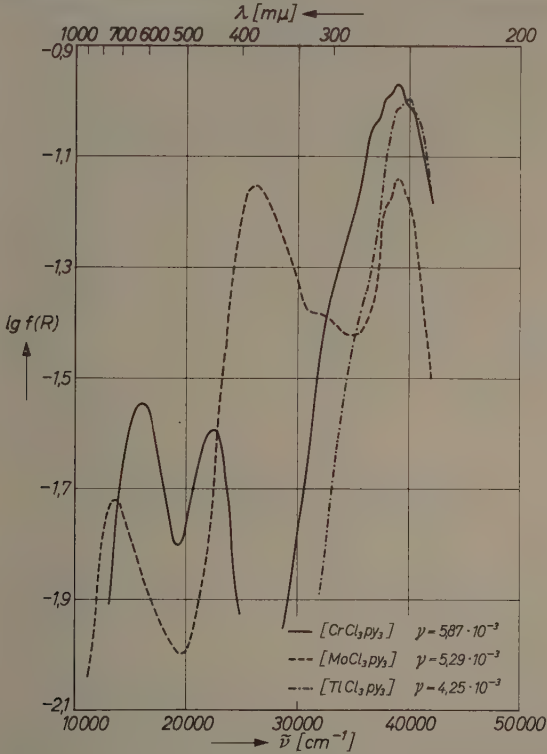


Abb. 7. Reflexionsspektrum von $[CrCl_3 py_3]$, $[MoCl_3 py_3]$ und $[TiCl_3 py_3]$

des freien Ions hervorgehenden Term ${}^4T_{1g}$. Die bei 15870 cm^{-1} auftretende Bande (Abb. 7) entspricht dem Übergang ${}^4A_{2g}(d^3_e) \rightarrow {}^4T_{2g}(d^2_e d_\gamma)$, die bei 22220 cm^{-1} dem Übergang ${}^4A_{2g}(d^3_e) \rightarrow {}^4T_{1g}(d^2_e d_\gamma)$, während die dem Übergang zum ${}^4T_{1g}(d_e d^2_\gamma)$ -Term entsprechende Bande bereits durch den Anstieg der Pyridinbande überdeckt ist. Wählt man einen Dq -Wert von ca. 1590 cm^{-1} , so ergeben sich aus dem ORGEL-Diagramm⁴⁰

⁴⁰ L. E. ORGEL, J. chem. Physics 23 (1955) 1004.

die Lagen der einzelnen Banden zu 15900 und 23400 cm^{-1} , während die dritte Bande bei 37300 cm^{-1} gelegen sein sollte.

Im UV erscheint wiederum der charakteristische Umriß der unverschobenen Pyridinbande, deren langwelliger Abfall zwei wenig hervortretende Schultern bei ~ 300 und bei $274\text{ m}\mu$ aufweist.

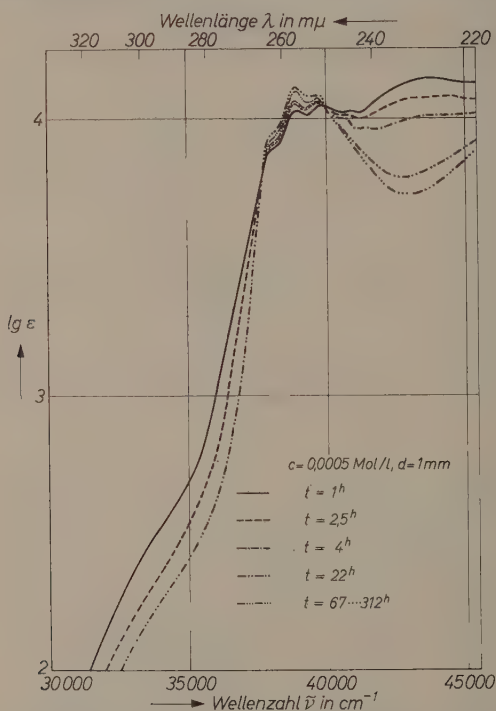


Abb. 8. UV-Spektrum von $[\text{CrCl}_3 \text{py}_3]$ in Methanol in Abhängigkeit von der Aufbewahrungszeit der Lösung ($t = 20^\circ\text{C}$).

Das Anfangsspektrum ist das Absorptionsspektrum von $[\text{CrCl}_3 \text{py}_3]$. Die bei $230\text{ m}\mu$ auftretende Bande und die bei $\sim 300\text{ m}\mu$ erkennbare Schulter rühren von der langwellig verschobenen Elektronenübergangsbande des innerkomplexen Chloridions her. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt nicht

In Wasser ist $[\text{CrCl}_3 \text{py}_3]$ unlöslich. Das Absorptionsspektrum der Verbindung in Chloroform ist identisch mit dem Spektrum, das man in methanolischer Lösung sofort nach Auflösung erhält. Dieses stimmt im langwelligen Teil mit dem Spektrum von methanolischen CrCl_3 -Lösungen⁴¹ überein, während im UV im Anschluß an eine bei

$\sim 290 \text{ m}\mu$ erkennbare Schulter die Pyridinbande und bei $230 \text{ m}\mu$ eine weitere Bande auftritt (Abb. 8). Die Extinktion der Schulter als auch die der kurzwelligen Bande nimmt im Laufe der Zeit stark ab. Zugleich steigt die Extinktion der Pyridinbande an, wobei wie im freien Pyridin die Teilbande $\nu = 1$ die höchste Intensität erhält. Bei Zimmertemperatur stellt sich nach etwa 67 Stunden ein konstantes Endspektrum ein. Da das Spektrum von $[\text{CrCl}_3 \text{ py}_3]$ in Chloroform von der Aufbewahrungszeit nicht abhängt, dürften in diesen Lösungen Molekeln von $[\text{CrCl}_3 \text{ py}_3]$ vorhanden sein. In Methanol dagegen zerfällt $[\text{CrCl}_3 \text{ py}_3]$ nach den oben angeführten Beobachtungen unter Freisetzung von Pyridin. Die beiden Banden bei ~ 290 und $230 \text{ m}\mu$ (vgl. Abb. 8) dürften auf Grund ihrer dabei eintretenden Intensitätsabnahme die beiden Maxima der langwellig verschobenen Elektronenübergangsbände des innerkomplexen Chloridions in obiger Verbindung darstellen. Da die Chloridbande in methanolischen Lösungen von CrCl_3 nach $225 \text{ m}\mu$ verschoben ist, ist anzunehmen, daß beim Zerfall von $[\text{CrCl}_3 \text{ py}_3]$ in diesen Lösungen neben Pyridin auch gemischte Chloro-alkoholato-komplexe auftreten. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz ist nicht erfüllt.

3. Pyridinkomplexe mit Zentralionen höherer Übergangsmetallreihen

Trichlortripyridin-molybdän(III)

Das Reflexionsspektrum von $[\text{MoCl}_3 \text{ py}_3]$ (Abb. 7) weist im langwelligen Spektralbereich nur eine etwas unsymmetrische Bande bei $720 \text{ m}\mu$ auf. Es ist naheliegend, sie in Analogie zu den Spektren von Komplexverbindungen des Cr^{3+} -Ions dem Übergang ${}^4A_{2g}(d_e^3) \rightarrow {}^4T_{2g}(d_e^2 d_\gamma)$ zuzuschreiben, während der Übergang zum ${}^4T_{1g}(d_e^2 d_\gamma)$ -Zustand sicherlich bereits von dem Anstieg der bei $385 \text{ m}\mu$ auftretenden sehr hohen Bande überdeckt wird. Neben dieser intensiven Bande und einer weiteren bei $\sim 310 \text{ m}\mu$ angedeuteten Bande tritt im UV die Absorption des innerkomplexen Pyridins auf. Auch hier beobachtet man keine spektrale Verschiebung.

In Wasser ist $[\text{MoCl}_3 \text{ py}_3]$ unlöslich. In Chloroform erhält man ein Spektrum, dessen Maxima bei teilweise erniedrigter Intensität die gleiche Lage aufweisen wie im Reflexionsspektrum. Die Unsymmetrie der einzigen zu beobachtenden Zentralionenbande in Reflexion wird

⁴¹ Vgl. z. B. H. L. SCHLÄFER und H. SKOLUDEK, Z. physik. Chem. Neue Folge 11 (1957) 277 und Diplomarbeit H. SKOLUDEK, Frankfurt am Main, 1956.

hierbei in drei einzelne Banden aufgelöst. Dies ist zu erwarten, da bei C_{2v} -Symmetrie ein T_{2g} -Term in $A_1 + B_1 + B_2$ aufspaltet, während der einfache A_{2g} -Term in A_2 übergeht. Bei der Symmetrie C_{3v} , die bei Flächenstellung der drei gleichen Liganden zu diskutieren wäre, spaltet dagegen ein T_{2g} -Term in $A_1 + E$ auf, so daß in diesem Fall nur zwei Banden zu erwarten wären.

Das Absorptionsspektrum methanolischer Lösungen stimmt sofort nach Auflösen der Substanz mit dem an Chloroformlösungen beobachteten Spektrum überein. Die Intensität der bei ~ 300 und bei $\sim 245 \text{ m}\mu$ auftretenden Banden nimmt im Laufe der Zeit ab, während zugleich die Intensität der Pyridinbande ansteigt. Bei Zimmertemperatur stellt sich nach etwa 170 Stunden ein Endspektrum ein. Die Verhältnisse sind hier analog wie bei der Verbindung $[\text{CrCl}_3 \text{ py}_3]$ und können durch Zerfall von $[\text{MoCl}_3 \text{ py}_3]$ unter Freisetzung von Pyridin erklärt werden.

1,2,6-Trichlortripyridin-rhodium(III)

Das Reflexionsspektrum (Abb. 9) zeigt im langwelligen UV je eine Bande bei 430 und bei $\sim 320 \text{ m}\mu$, von denen die erste bereits von C. K. JØRGENSEN² beobachtet worden ist. Da der aus der Konfiguration d^6 hervorgehende Term $^1A_{1g}$ (d_e^6) den Grundzustand des Rh^{3+} -Ions darstellt, und in der Näherung des starken Feldes zur energetisch nächsthöheren Konfiguration $d_e^5 d_g$ die Terme $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$ gehören, kann man die erste weniger intensive Bande dem Übergang zu einem der beiden Singulettzustände zuordnen. Singulett-Triplett-Interkombinationsübergänge werden nicht beobachtet. Die bei $\sim 320 \text{ m}\mu$ gelegene Bande dürfte eine charge-transfer-Bande sein, da sie eine wesentlich höhere Intensität aufweist, als bei Zentralionenbanden meist zu erwarten ist.

Der kurzwellige UV-Teil des Spektrums wird beherrscht von der Pyridinbande, die deutlich drei Maxima erkennen läßt. Ordnet man das höchste ($\lambda = 264 \text{ m}\mu$) dem Schwingungsübergang mit $v = 1$ zu, so ergibt sich eine langwellige Verschiebung der Pyridinbande um 1030 cm^{-1} gegenüber dem freien Pyridin.

In Chloroform beobachtet man sofort nach Auflösung ein Spektrum, das nach der Lage der Maxima praktisch mit dem Reflexionsspektrum übereinstimmt. Der Singulett-Übergang liegt hier bei $420 \text{ m}\mu$, während die bei $\sim 320 \text{ m}\mu$ beobachtete Schulter nur undeutlich erkennbar ist. Die Teilmaxima der Pyridinbande liegen bei ~ 270 , 264 und $258 \text{ m}\mu$. Bei kürzeren Wellenlängen folgt ein weiterer Anstieg der Extinktion.

Im Laufe der Zeit verschiebt sich die bei $\sim 320 \text{ m}\mu$ auftretende Schulter derart, daß sich bei Zimmertemperatur nach etwa 72 Stunden bei $308 \text{ m}\mu$ ein deutlich abgesetztes Maximum eingestellt hat. Da diese Bande einen Wert von $\varepsilon = 2000$ aufweist, dürfte sie zusammen mit dem bei $\lambda \approx 230 \text{ m}\mu$ auftretenden Maximum die beiden Teilbanden der verschobenen charge-transfer-Bande des innerkomplexen Chloridions bilden.

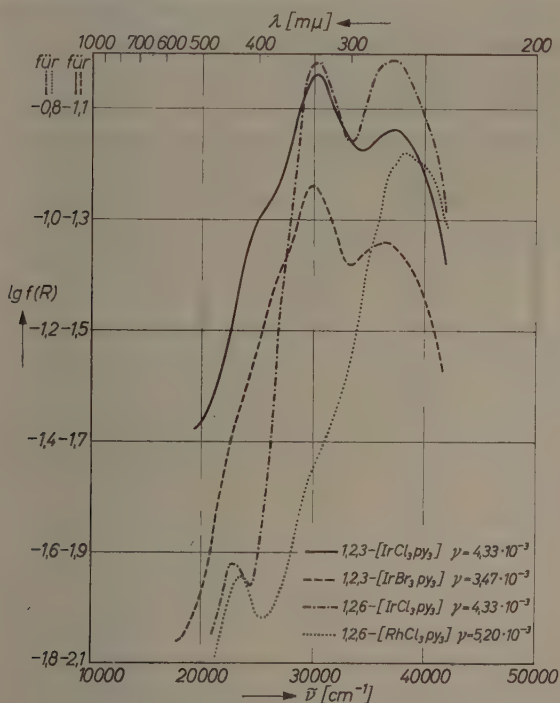


Abb. 9. Reflexionsspektrum von 1,2,3- und 1,2,6-[$\text{IrCl}_3 \text{py}_3$], 1,2,3-[$\text{IrBr}_3 \text{py}_3$] und 1,2,6-[$\text{RhCl}_3 \text{py}_3$]

In Methanol ist [$\text{RhCl}_3 \text{py}_3$] sehr schwer löslich. Nach der im Verlaufe von 24 Stunden eingetretenen teilweisen Auflösung erhält man ein Spektrum, das mit dem nach Einstellung des Gleichgewichtes in Chloroformlösung beobachteten identisch ist. Das bei $308 \text{ m}\mu$ auftretende Maximum ist hier also von Anfang an vorhanden. Wir halten es für wahrscheinlich, daß dieses Maximum durch langwellige Verschiebung der zugehörigen Bande unter Lösungsmittel-einfluß zustandekommt*.

* Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen konnten die Verhältnisse in Lösung nicht genauer studiert werden.

1,2,3-Trichlortripyridin- und 1,2,3-Tribromtriptyridin-iridium(III)

Die Übergänge zwischen den zur Konfiguration d^6 gehörenden Spalttermen im Komplexfeld werden sämtlich von dem Anstieg der ersten hohen Bande überdeckt (vgl. Abb. 9). Die an ihrem langwelligen Abfall bei ~ 390 bzw. $\sim 410 \text{ m}\mu$ zu erkennenden Schultern können durch Überlagerung mit einem der Singulett-Singulett-Übergänge oder durch Überlagerung mit der Elektronenübergangsbande des innerkomplexen Chloridions zustandekommen.

Die erste hohe Bande liegt bei 330 bzw. $335 \text{ m}\mu$ und übertrifft in ihrer Intensität sogar die folgende Pyridinbande. Diese ist deutlich langwellig verschoben. Bei der Trichlorverbindung ist die Teilbande $v = 1$ bei $268 \text{ m}\mu$ zu erkennen, während die Tribromverbindung ein breites Maximum ohne erkennbare Struktur aufweist, dessen Schwerpunkt sich bei etwa $276 \text{ m}\mu$ befindet.

Das Absorptionsspektrum von $1,2,3\text{-[IrCl}_3\text{py}_3]$ in Chloroform ist bis auf einen Intensitätsabfall der bei $330 \text{ m}\mu$ auftretenden hohen Bande mit dem Reflexionsspektrum identisch. Bei $1,2,3\text{-[IrBr}_3\text{py}_3]$ in CHCl_3 beobachtet man neben der auch hier weniger intensiven Bande bei $335 \text{ m}\mu$ und der bei $276 \text{ m}\mu$ gelegenen verschobenen Absorption des innerkomplexen Pyridins das Auftreten der drei charakteristischen Teilbanden des freien Pyridins mit $v = 0, 1, 2$ bei $264, 258, 252 \text{ m}\mu$. Demnach erfährt die Bromverbindung in Chloroform zumindest teilweise Zersetzung.

In Methanol erhält man bei $1,2,3\text{-[IrBr}_3\text{py}_3]$ das gleiche Spektrum wie in Chloroform, so daß hier analoge Verhältnisse vorliegen dürften*.

1,2,6-Trichlorpyridin-iridium(III)

Die im Reflexionsspektrum von $1,2,6\text{-[IrCl}_3\text{py}_3]$ (Abb. 9) bei $440 \text{ m}\mu$ auftretende Bande ordnet JØRGENSEN² wegen ihrer niedrigen Intensität (in CHCl_3 ist $\lambda = 430 \text{ m}\mu$, $\epsilon \approx 58$) einem Singulett-Triplett-Übergang zu. Die zu erwartenden Übergänge zwischen Termen gleicher Multiplizität werden auch hier von der folgenden hohen Bande überdeckt. Diese weist die gleiche Intensität auf wie die Bande des innerkomplexen Pyridins, deren Maximum nach $270 \text{ m}\mu$ verschoben ist. Eine Feinstruktur ist nicht zu erkennen.

Das sofort nach Auflösung in Chloroform aufgenommene Absorptionsspektrum stimmt bis auf einen Intensitätsabfall der bei $330 \text{ m}\mu$ gelegenen hohen Bande mit dem Reflexionsspektrum überein. Allmählich sinkt jedoch die Intensität der innerkomplexen Pyridinbande ab, während zugleich ihr kurzwelliger Abfall dort, wo die Bande des freien Pyridins auftritt, ansteigt. Damit symbat

* Siehe Fußnote S. 397.

geht auch ein Absinken der bei $440\text{ m}\mu$ befindlichen Interkombinationsbande. Noch stärker sind die entsprechenden spektralen Änderungen in methanolischer Lösung, in der schließlich die drei Schwingungsteilbanden $v = 0,1,2$ des freien Pyridins sichtbar werden. In beiden Lösungsmitteln tritt also — in CHCl_3 langsamer als in CH_3OH — ein Zerfall der ursprünglichen Verbindung unter Freisetzung von Pyridin ein*.

cis- und trans-Dichlordipyridinplatin(II)

Die bei planaren Platin(II)-Komplexen auftretenden Banden können in Analogie zu den bei planaren diamagnetischen Komplexverbindungen des Ni^{2+} -Ions (Symmetrie D_{4h}) beobachteten Übergängen interpretiert werden. Dabei nehmen wir an, daß die Erniedrigung der Symmetrie auf D_{2h} sich im Spektrum nur geringfügig bemerkbar machen wird. Demnach kommen die beobachteten Banden durch Übergänge von dem aus der Konfiguration d^8 des freien Ions stammenden Grundterm $^1A_{1g}(e_g^4 a_{1g}^2 b_{2g}^2)$ zu den nächst höheren Singulett-Termen $^1A_{2g}(e_g^4 a_{1g}^2 b_{2g}^1 b_{1g}^1)$ und $^1A_{1g}(e_g^4 a_{1g}^2 b_{1g}^2)$ ^{42**} zustande. Bei der cis-Verbindung (vgl. Abb.10) beobachtet man nur eine Bande dieser Art bei $365\text{ m}\mu$, während das Reflexionsspektrum von trans-[PtCl_2py_2] (Abb.6) eine Bande bei $370\text{ m}\mu$ und eine zweite höherer Intensität bei $310\text{ m}\mu$ aufweist.

Nach kurzen Wellen schließt sich bei 298 bzw. 288 bis $276\text{ m}\mu$ eine charge-transfer-Bande hoher Intensität an ($\lg \epsilon \approx 4$). Bei der trans-Verbindung zeigt die Breite des Maximums, daß die Bande nicht einfach ist. Daran anschließend tritt wiederum die Bande des innerkomplexen Pyridins auf, die deutlich nach langen Wellen verschoben ist.

Das Absorptionsspektrum der cis-Verbindung in Chloroform stimmt bezüglich der Lage der Maxima mit dem Reflexionsspektrum überein, während bei der trans-Verbindung die Teilmaxima der Bande des freien Pyridins deutlich zu erkennen sind. Im zweiten Fall dürfte also teilweise Zersetzung eintreten.

In Methanol sinkt bei beiden Verbindungen die Intensität der bei 298 bzw. $288\text{ m}\mu$ gelegenen Bande ab, während das übrige Spektrum dem in Chloroformlösung aufgenommenen gleicht. Die Untersuchungen sind hier durch die extreme

* Siehe Fußnote S. 397.

** Wir bezeichnen die bei niedriger Symmetrie des Ligandenfeldes auftretenden Zustände eines Elektrons durch die Symbole der irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die zugehörigen Eigenfunktionen transformieren, während wir bei O_h -Symmetrie wie üblich die t_{2g} -Zustände mit d_e , die e_g -Zustände mit d_g bezeichnet haben.

⁴² C. J. BALLHAUSEN and A. D. LIEHR, J. Amer. chem. Soc. **81** (1959) 538.

Schwerlöslichkeit der beiden Verbindungen in Methanol behindert. Das gleiche gilt für Wasser als Lösungsmittel, in dem nach längerer Aufschlammung ebenfalls die Teilbanden des freien Pyridins im Spektrum auftreten.

cis-Dibromdipyridin- und -Dijoddipyridin-platin(II)

Im Reflexionsspektrum der Bromverbindung (Abb.10) tritt eine Zentralionenbande bei 370 m μ auf, während bei der Jodverbindung die beiden zu erwartenden Übergänge von dem Anstieg der folgenden

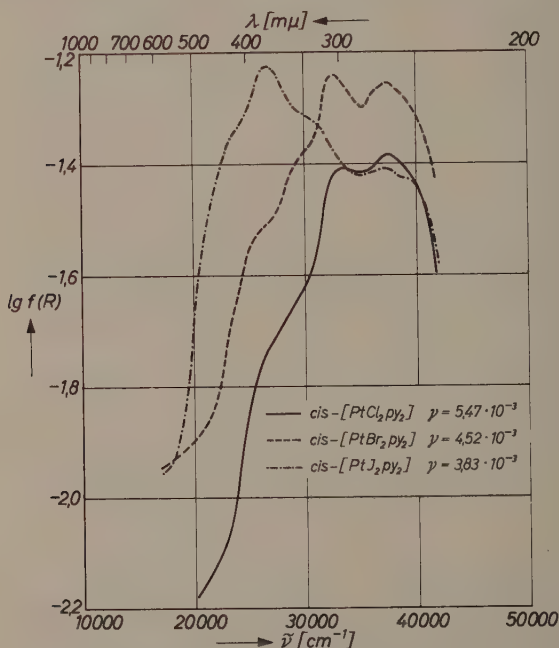


Abb.10. Reflexionsspektrum von $cis-[PtCl_2 py_2]$, $cis-[PtBr_2 py_2]$ und $cis-[PtI_2 py_2]$

hohen Bande überdeckt sind. Diese intensive Bande liegt beim $cis-[PtBr_2 py_2]$ bei 305 m μ , beim $cis-[PtI_2 py_2]$ bei 370 m μ . Neben einer Schulter am langwelligen Abfall der Bande tritt bei der Jodverbindung auch an der kurzwelligen Seite deutlich eine weitere Bande auf, deren Maximum bei etwa 330 m μ liegen dürfte. Die Pyridinbande ist auch hier deutlich nach langen Wellen verschoben.

D. Vergleichende Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse

Im langwelligen Teil der Spektren beobachtet man die entsprechenden Ligandenfeldbanden, deren Zuordnung aus Tab. 1 und 2 zu ersehen ist. Bei allen untersuchten Verbindungen tritt die UV-Bande des innerkomplex gebundenen Pyridins im Spektrum auf. In der Reihe der Nichtelektrolytkomplexe $[Me^{n+}X_npy_n]$ erfährt diese Bande nur bei den Verbindungen mit den Zentralionen Pt^{2+} , Rh^{3+} und Ir^{3+} eine meßbare langwellige Verschiebung. Außerdem beobachtet man im UV noch die charge-transfer-Banden der Halogenliganden.

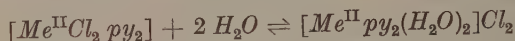
Neben der Bande des innerkomplexen Pyridins beobachtet man bei den Pyridinkomplexen von Cu^{II} , Pt^{II} , Mo^{III} und Ir^{III} im langwelligen UV im Bereich von 24 000 bis 36 000 cm^{-1} das Auftreten einer neuen Bande sehr hoher Intensität ($\lg \epsilon \approx 4$). Die Natur dieser Bande wird in einer folgenden Arbeit diskutiert. Ihrer hohen Intensität wegen kann es sich bei dieser Bande kaum um den $n-\pi^*$ -Übergang im Term-system des Pyridinliganden handeln. Sie liegt meist bei relativ niedrigen Wellenzahlen, und es ist daher auch wenig wahrscheinlich, daß sie die Elektronenübergangsbände des innerkomplexen Halogenions darstellt. Da sie jedoch bisher nur in Pyridinkomplexen beobachtet worden ist, liegt es nahe, sie einem Elektronenübergangsprozeß zuzuschreiben, an dem das Pyridinmolekül beteiligt ist.

Die Untersuchung der Lösungsspektren hat ergeben, daß die betrachteten Nichtelektrolytkomplexe, soweit sie in Chloroform löslich sind, darin meist unverändert in Lösung gehen. Nur bei den Pyridinkomplexen von Pt^{II} , Rh^{III} und Ir^{III} weisen die im Laufe der Zeit eintretenden spektralen Änderungen auf eine langsame Zersetzung hin. Bei den Pyridinkomplexen von Cu^{II} und Co^{II} ist die effektive Symmetrie im festen Zustand zum Teil verschieden von derjenigen in Chloroformlösung.

In Methanol sind die meisten der untersuchten Pyridinkomplexe schwerlöslich. Diejenigen der zweiwertigen Zentralionen Zn , Cd , Hg , Cu , Co , Mn und Ni gehen nur unter praktisch vollständiger Zersetzung in Lösung. Man beobachtet daher im Spektrum sofort nach Auflösung die UV-Bande des freien Pyridins. Die langwellige Verschiebung der charge-transfer-Bande des Chloridions deutet darauf hin, daß bei Cu , Co , Mn und Ni in diesen Lösungen neben freiem Pyridin gemischte Chloro-alkoholato-komplexe auftreten, die ebenfalls zum Teil in ihre Bestandteile dissoziiert sind. Die betrachteten Pyridinkomplexe von Cr^{III} und Mo^{III} gehen zunächst im Methanol

unverändert in Lösung, so daß man sofort nach Auflösung das charakteristische Absorptionsspektrum der betreffenden Verbindung erhält. Allmählich erfolgt aber auch hier Zerfall unter Freisetzung von Pyridin. Ähnliche Verhältnisse dürften auch bei den Pyridinkomplexen von Rh^{III} , Ir^{III} und Pt^{II} vorliegen, wo die entsprechenden Untersuchungen durch die extreme Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in Methanol sehr erschwert sind.

In wäßriger Lösung erfolgt bei Pyridinkomplexen zweiwertiger Zentralionen nicht Austausch von Halogeno- gegen Aquoliganden gemäß



wie früher angenommen wurde⁹, vielmehr zerfallen die Komplexverbindungen in freies Pyridin und die entsprechenden Aquokomplexe, soweit sie in Wasser überhaupt löslich sind. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den an wäßrigen Lösungen der betrachteten Pyridinkomplexe vorgenommenen Leitfähigkeitsmessungen⁴³.

E. Experimentelles

Die *untersuchten Verbindungen* wurden mit Ausnahme der Iridium- und Rhodium-Komplexe nach bekannten Vorschriften hergestellt⁴⁴⁻⁵². Die Umkristallisation der meist extrem schwerlöslichen Verbindungen wurde aus Methanol oder Chloroform mittels eines Soxhlet-Extraktors vorgenommen.

Die *Analysenwerte* stimmten gut mit den für die betreffenden Verbindungen errechneten Werten überein. Die Metalle wurden komplexometrisch titriert, Halogen wurde gravimetrisch als Silberhalogenid bestimmt. C, H und N wurden nur zum Teil nach den gängigen Verfahren der organischen Elementaranalyse ermittelt.

Die *Iridium- und Rhodium-Verbindungen* 1,2,3- $[IrCl_3py_3]$, 1,2,6- $[IrCl_3py_3]$, 1,2,3- $[IrBr_3py_3]$ und 1,2,6- $[RhCl_3py_3]$ wurden uns dankenswerterweise von Herrn Dr. C. K. JØRGENSEN, Danmarks Techniske Højskole, zur Verfügung gestellt.

⁴³ F. REITZENSTEIN, Z. anorg. Chem. **18** (1899) 273.

⁴⁴ W. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **21** (1888) 1578 ff.

⁴⁵ F. REITZENSTEIN, Z. anorg. Chem. **18** (1899) 292.

⁴⁶ F. REITZENSTEIN, Liebigs Chem. Ann. **282** (1894) 273 ff.

⁴⁷ A. HANTZSCH, Z. anorg. Chem. **159** (1926) 299.

⁴⁸ P. PFEIFFER und V. PIMMER, Z. anorg. Chem. **48** (1906) 108.

⁴⁹ GMELIN, Handbuch der anorg. Chemie, Syst. Nr. 68D (1957) 284-286.

⁵⁰ C. RENZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 1111.

⁵¹ P. PFEIFFER, Z. anorg. Chem. **55** (1907) 99; Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 3594.

⁵² A. ROSENHELM, G. ABEL und R. LEWY, Z. anorg. Chem. **197** (1931) 202.

Die verwendeten *Lösungsmittel* wurden chemisch getrocknet und in einer Kolonne von etwa 15 theoretischen Böden fraktioniert.

Die *Reflexionsspektren* wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II und Remissionsansatz RA 2 aufgenommen. Als Empfänger wurde im gesamten Wellenlängenbereich ein RCA-Elektronenvervielfacher der Type 1P 28 benutzt. Die Empfindlichkeit des SEV 1P 28 nimmt zwar oberhalb von 620 m μ sehr stark ab, doch konnten wir uns durch Messungen an Testsubstanzen davon überzeugen, daß der von uns verwendete SEV bei Verwendung eines Streulichtschutzfilters bis 800 m μ praktisch unverfälschte Remissionswerte lieferte. Oberhalb von 800 m μ stieg allerdings der durch Streulicht-Einflüsse bedingte scheinbare Remissionsgrad stark an.

Es wurde festgestellt, daß die untersuchten Pyridinkomplexe sich zum Teil schon beim mehrstündigen Vermahlen in einer Achatkugelmühle, als auch beim Vermischen mit dem üblicherweise als Weißstandard und Verdünnungsmittel verwendeten *MgO* zersetzen. Die Pulverisierung der Substanzen wurde daher durch Verreiben kleiner Mengen in einer Achat-Reibschale vorgenommen. Die Reibschale sowie alle verwendeten Geräte wurden im Trockenschrank bei 140°C getrocknet. Die Substanzen und das als indifferent befundene Verdünnungsmittel *BaSO₄* wurden über *CaCl₂* getrocknet. Die mittleren Korndurchmesser der Pulver lagen unterhalb 5 μ .

Wegen der hohen Eigenabsorption im UV wurden die zu messenden Substanzen mit feinst zerriebenem reinstem *BaSO₄* bis zu einem Molenbruch von 10^{-2} bis 10^{-3} verdünnt, darauf in die Probenteller des Gerätes eingefüllt und mit einem mattierten Glasstempel leicht festgedrückt, bis eine gleichmäßige Oberfläche entstand. Als Vergleichsstandard diente ebenfalls *BaSO₄*. Es wurde sichergestellt, daß das als Standard verwendete *BaSO₄* im gesamten untersuchten Spektralbereich ein Reflexionsvermögen aufweist, das dem des Magnesiumoxyds gleichkommt und praktisch wellenlängen-unabhängig ist.

Durch Relativmessungen wurde der Verlauf des Reflexionsvermögens der Standards *MgO* und *BaSO₄* unterhalb von 240 m μ geprüft. Da dort ein allmählicher Abfall des Reflexionsvermögens beider Substanzen erfolgt, sind sie unterhalb von 240 m μ als Standard nicht geeignet.

Die *Absorptionsspektren* wurden mit einem Spektralphotometer Beckmann DK-2 aufgenommen. Die benutzten Quarzküvetten mit Schliffstopfen von 1 cm bzw. 4 und 10 cm Schichtlänge wurden während der Messung auf 20°C thermostatisiert. Die Konzentrationen der Lösungen lagen zwischen 0,01 und 0,00001 Mol/l.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie (Fonds der Chemie) danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Der eine von uns (E. K.) ist der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums besonders verbunden. Herrn Dr. C. K. JØRGENSEN, Kopenhagen, und der Firma Degussa, Frankfurt a. M., danken wir für die Überlassung einiger seltener Substanzen.

Zur photometrischen Bestimmung von RAMAN-Intensitäten flüssiger Ein- und Mehrkomponenten-Systeme

I. Apparatur und Grundlagen der Intensitätsmessung

Von

H. LUTHER und H. ZILL

Institut für Brennstoffchemie und Brennstofftechnik der Bergakademie
Clausthal

Herrn Prof. Dr. Dr. e.h. R. Suhrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Vor einiger Zeit haben wir eine Apparatur zur Selbstregistrierung von RAMAN-Spektren¹ beschrieben. Im Verlauf von Intensitätsmessungen an Kohlenwasserstoffen und an binären, realen Flüssigkeitssystemen haben wir einige apparative Verbesserungen und methodische Überlegungen vorgenommen, über die wir berichten wollen.

A. Beschreibung der Meßapparatur

1. RAMAN-Lampe

Das Bauprinzip der von LOHRENGEL² entwickelten RAMAN-Lampe mit zwei Quecksilberbrennern Q 700 (Heraeus-Quarzlampen-Ges.) in elliptischen, mit Magnesiumoxyd bedampften Reflektoren längs des Streurohres behielten wir bei. Die konzentrisch um das RAMAN-Rohr liegende Filter- und Kühlküvette erhielt aber zwei Mantelräume, um Filter- und Kühlflüssigkeit getrennt halten oder mit zwei Filterflüssigkeiten arbeiten zu können. Bei Anregung mit der blauen Quecksilberlinie 4358 Å (*Hg-e*) befand sich im Innenrohr Natriumnitritlösung; das Außenrohr wurde von Kühlwasser durchflossen. Sollten quantitative Messungen im Wellenzahlbereich zwischen 2200 und 4000 cm⁻¹ gemacht werden, so wurde zur Absorption der auftretenden Quecksilberlinien im Innenrohr mit einer Lösung von 20% Kupfer-

¹ H. LUTHER and G. BERGMANN, Chem. Ing. Techn. **25** (1953) 499.

² E. LOHRENGEL, Dissertation. Braunschweig 1954.

tetramin und 15% Ammonsulfat³ und im Außenrohr mit einer zur Kühlung umgepumpten Natriumnitritlösung gearbeitet.

Durch ein in den oberen Lampenraum eingesetztes Photoelement mit Graufilter konnte die Strahlungskonstanz der mit Eisenwasserstoffwiderständen stabilisierten Brenner überprüft werden. Eine vorgesehene Ausregelung von Intensitätsschwankungen des Erregerlichtes war infolge seiner guten Konstanz bei der Registrierung nicht notwendig.

2. Spektralapparat

Wir verwendeten den Steinheilschen 3-Prismen-Spektrographen mit dem Kollimator-Objektiv der Brennweite 195 mm (Öffnungszahl $k = 3$) und dem Kamera-Objektiv der Brennweite 640 mm ($k = 9$). Die mittlere Lineardispersion betrug bei 4500 Å ($Hg-e$ -RAMAN-Frequenz: 716 cm^{-1}) etwa $50\text{ cm}^{-1}/\text{mm}$. Die Breiten des Eintritts- (s_e) und des gekrümmten Austrittsspalt (s_a) standen im Verhältnis 1 : 2. Mit der Einstellung $s_e = 50\text{ }\mu$ und $s_a = 100\text{ }\mu$, d. h. einer spektralen Spaltbreite von 5 cm^{-1} bei 716 cm^{-1} ($Hg-e$), wurden die in einer Mischung von 30% Benzol und 70% Toluol etwa gleichstarken Linien Benzol-992 und Toluol-1001 nicht mehr getrennt; eine vollständige Trennung wurde erst mit $s_e = 25\text{ }\mu$ und $s_a = 50\text{ }\mu$ erreicht. Die praktisch erzielte Auflösung lag demnach zwischen 5 und 9 cm^{-1} .

Nach eigenen¹, von BRANDMÜLLER⁴ bestätigten Erfahrungen verzichteten wir auf eine Zwischenabbildung des Streurohres in den Kollimator; wir setzten vielmehr das RAMAN-Rohr direkt vor den Eintrittsspalt des Spektrographen. Da wir den Spektrenuntergrund bei der Registrierung unterdrücken konnten, spielte für uns der höhere Lichtstrom, den wir durch Mehrfachreflexion der Strahlung im Streurohr erhielten, eine größere Rolle als die Senkung des Untergrundes.

3. Empfänger

An der Kamera saß ein selbstgebautes Registrierphotometer⁵; sein Empfänger, ein mit einem hochstabilisierten Netzgerät der Fa. Knott, München⁶, betriebener, rauscharmer Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV, RCA 1 P 21), wurde mit dem gekrümmten

³ H. HAMANN, Dissertation. Dresden 1957.

⁴ J. BRANDMÜLLER, Optik **12** (1955) 389.

⁵ E. PREUSS und H. LUTHER, Erdöl u. Kohle **10** (1957) 761.

⁶ H. BURKHARDT, Abh. Bayer. Akad. Wiss., Math. Naturw. Klasse, Heft 64 (1954).

Photometerspalt an einer Leitspindel über das Spektrum gefahren. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug $1 \text{ mm/min} \triangleq 50 \text{ cm}^{-1}/\text{min} \approx 1 \text{ cm}^{-1}/\text{sec}$. Über das Relaxationsverhalten der Registrieranordnung informiert Abb. 1. Wie man aus dem Verlauf der Sprungkennlinie in der Nähe der Zeit $T = 0$ ersieht, entsprach sie fast vollkommen der eines RC -Filters. Der Differentialquotient der Sprungkennlinie

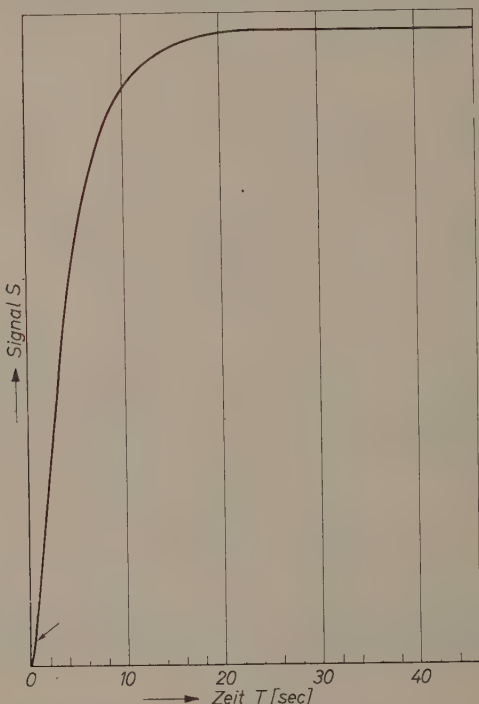


Abb. 1. Sprungkennlinie der aus Meßverstärker, Rauschunterdrückungsfilter und Kompensationsschreiber bestehenden Registrieranordnung ($RC = 2 \text{ sec}$)

eines kritisch gedämpften Filters hat an der Stelle $T = 0$ den Wert Null, des RC -Filters dagegen den Wert $1/RC$. Die mit einem Pfeil gekennzeichnete Krümmung zeigt jedoch, daß kein rein RC -förmiger Verlauf vorlag. Bei unseren Messungen wurde für RC nicht wie in Abb. 1 der Wert 2 Sekunden, sondern der Wert 1 Sekunde gewählt.

4. Verstärker und Registriereinrichtung

Der in unseren früheren Arbeiten^{1,7} beschriebene Verstärker wurde im Arbeitsprinzip beibehalten, technisch aber wesentlich verbessert. Das für die Registrierung wichtige Verhältnis Signal zu Rauschen wird um so günstiger, je kleiner das Rauschen gehalten werden kann. Dies ist nach den Beziehungen für den Schroteffekt durch kleine Bandbreiten zu erreichen. Unter diesem Gesichtspunkt haben erstmals MILLER und Mitarbeiter⁸ für die RAMAN-Registrierung einen Wechselstromverstärker mit nachgeschaltetem, phasenempfindlichem Gleichrichter beschrieben, der es gestattet, die Bandbreite nötigenfalls auf Bruchteile von einem Hertz zu reduzieren.

⁷ H. LUTHER, G. BERGMANN und A. MÜHLFELD, Naturwissenschaften 39 (1952) 255.

⁸ D. H. MILLER, D. A. LONG, L. A. WOODWARD and H. W. THOMPSON, Proc. physic. Soc. Sect. A 62 (1949) 401.

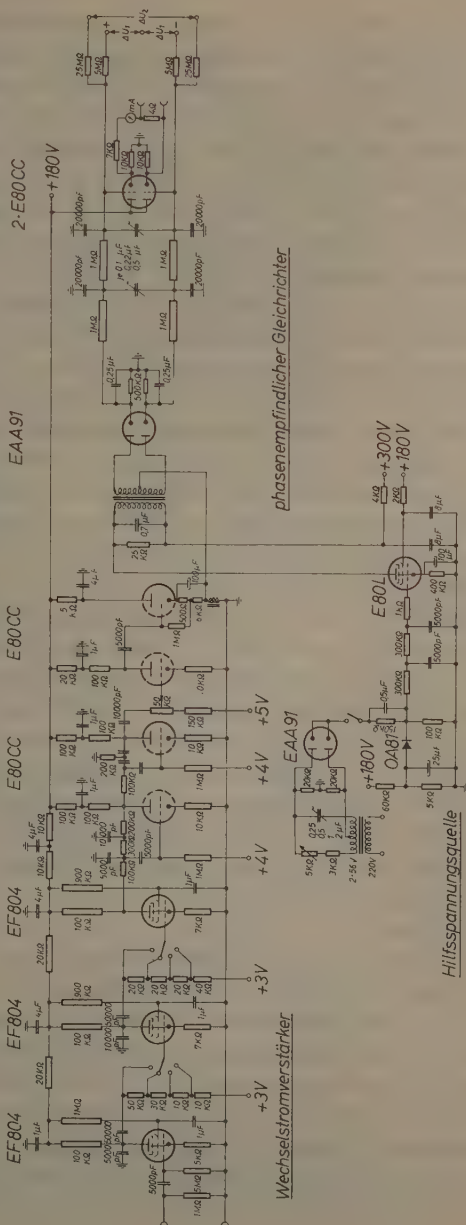


Abb. 2. Verstärker mit phasenempfindlichem Gleichrichter

Das 100-Hertz-Signal der Quecksilber-Wechselstrom-Brenner wurde in unserer Anordnung (Abb. 2) unmittelbar als Trägerfrequenz bei der Verstärkung benützt. Der bei der Registrierung der Streufrequenzen amplitudenmodulierte Trägerstrom floß von der Auf-fangelektrode des SEV über einen Eingangswiderstand von $1\text{ M}\Omega$ ab. Die an ihm abfallende Spannung wurde zur Aussiebung von Gleichspannungsanteilen über ein RC -Glied an das Gitter einer Pentode (EF 804) geführt. Im Anodenkreis lag ein Spannungsteiler aus Prä-zisionswiderständen, der eine Reduktion auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{10}$ erlaubte. Dadurch konnte bei starkem Eingangssignal jede Übersteuerung der nachfolgenden Röhren vermieden werden. Nach der zweiten Röhre war ein weiterer Spannungsteiler mit den Stufen 1; 0,8; 0,6; 0,4 ein-gebaut. Die drei ersten Röhren waren durch einen nicht überbrückten Kathodenwiderstand stark gegengekoppelt, um eine gute Linearität und eine große Unabhängigkeit von den Röhreneigenschaften zu erzielen. Die vierte Röhre (E 80 CC) war eine Doppeltriode, die mit beiden Systemen verstärkt war. Jedes war durch einen nicht überbrück-ten Kathodenwiderstand sowie durch RC -Glieder frequenzabhängig von der Anode zum Gitter gegengekoppelt. Im ersten System wurden Frequenzen unter 100 Hz durch einen Tiefpaß, im zweiten Frequenzen über 100 Hz durch einen Hochpaß möglichst stark gegengekoppelt. Im Anodenkreis des zweiten Systems lag noch ein 50-K Ω -Potentio-meter zur Feinregulierung der Verstärkung. Die fünfte Röhre war wieder eine Doppeltriode. Von ihren beiden Systemen arbeitete eins als letzte Verstärkerstufe und war wiederum durch einen nicht über-brückten Kathodenwiderstand gegengekoppelt. Das andere war als Kathodenverstärker geschaltet, weil der folgende phasenempfindliche Gleichrichter, der als Spitzengleichrichter einen impulsförmigen Strom zog, eine Spannungsquelle mit niedrigem Innenwiderstand benötigte.

Die Versorgungsspannungen waren — besonders für die drei ersten Röhren — durch eine Kettenschaltung von RC -Gliedern stark aus-gesiebt. Die Gittervorspannungen waren schwach positiv, um trotz hoher Kathodenwiderstände große Anodenströme zu erzielen. Von den Anoden der meisten Stufen waren Kondensatoren von 5000 bis 10000 pF gegen Erde geschaltet, um die Verstärkung bei hohen Fre-quenzen zu schwächen; die Kopplungsglieder waren so ausgelegt, daß auch tiefe Frequenzen nicht mehr wesentlich verstärkt wurden. Das Maximum der Verstärkung lag durch die getroffenen Maßnahmen bei

100 Hz, änderte sich in unmittelbarer Umgebung hiervon kaum und fiel nach höheren und tieferen Frequenzen steil ab.

Der phasenempfindliche Gleichrichter demodulierte die mit den RAMAN-Signalen amplitudenmodulierte 100 Hz-Spannung und unterdrückte das Multiplirräuschen. Durch die Sekundärspule eines Transformators wurde den beiden Anoden einer Duodiode (E AA 91) eine 100 Hz-Hilfsspannung im Gegentakt zugeführt. Die Erzeugung und Einstellung der Phasenlage dieser Hilfsspannung wird durch das Schaltbild beschrieben. Sie war so groß gewählt, daß die Röhrendiode linear arbeitete, weil sich Kennlinienkrümmungen bei der Gleichrichtung nicht mehr auswirkten. Für eine Spitzengleichrichtung waren die Kathoden der Röhre über einen Widerstand mit parallel liegendem, relativ großem Kondensator gegen Erde geschaltet. Infolgedessen baute sich bei der im Verhältnis zur Periodendauer großen Zeitkonstante im Kondensator nahezu eine Gleichspannung auf, die gleich dem Spitzenwert der an die Anode gelegten Wechselspannung war. Wenn die Gleichrichterkanäle exakt übereinstimmten, ergab sich zwischen den Kathoden die Gleichspannungsdifferenz Null.

Dieser 100-Hz-Hilfsspannung wurde die mit dem Meßsignal modulierte 100-Hz-Spannung, die an der Drossel des Kathodenverstärkers abfiel, überlagert. Dazu wurde sie an die Mittelanzapfung der Sekundärspule gelegt, den beiden Anoden der E AA 91, also im Gleichtakt zugeführt. Die Phasenlage der Hilfsspannung wurde mit dem Phasenschieber der Hilfsspannungsquelle so eingestellt, daß sie auf der einen Wicklungshälfte mit der zu demodulierenden Eintaktspannung in Phase, auf der anderen in Gegenphase war. Die Addition dieser beiden Sinusspannungen gab auf der einen Hälfte eine um den Betrag der Eintaktspannung vergrößerte, auf der anderen eine um denselben Betrag verminderte Spannung. Hierbei war die Eintaktspannung immer klein gegen die Gegentaktspannung, so daß die Gesamtspannung niemals in die Nähe von Null kommen konnte; damit war das lineare Arbeiten der beiden Gleichrichterschaltungen gesichert. Da an der einen Anode immer die größere und an der anderen immer die kleinere Spannung lag, bildete sich zwischen ihren Kathoden eine Gleichspannungsdifferenz. Eintaktspannungen von 100-Hz abweichender Frequenzen hatten keine konstante Phasenlage zur Hilfsspannung und konnten sich ihr nicht gleich- bzw. gegenphasig überlagern. Die Überlagerung führte vielmehr zu Schwebungen

um die Amplitude der Hilfsspannung, die keine Gleichspannungsdifferenzen ergeben konnten.

Voraussetzung dafür, daß wirklich nur Gleichspannungen abgenommen werden, ist jedoch, daß dem Gleichrichter sehr große Kondensatoren nachgeschaltet sind. Diese Forderung konnte nicht exakt erfüllt werden, weil sonst die der Modulation mit dem RAMAN-Signal entsprechenden Schwankungen der 100 Hz-Eintaktspannung nicht bis an die Ausgangsbuchsen durchgedrungen wären. Daher waren dem Gleichrichter nur Tiefpässe nachgeschaltet, die eine zwischen 2 Hz und Bruchteilen eines Hz wählbare Grenzfrequenz hatten. Auf diese Weise konnte man die Bandbreite des Gerätes beliebig klein machen und schnelle Schwankungen, die von den zwangsläufig vorhandenen Seitenbändern der Eintaktspannung herühren, weitgehend abfangen. Natürlich wird dabei die einstellbare Registriergeschwindigkeit immer kleiner.

Der Gleichrichterausgang mit seinen Siebgliedern war sehr hochohmig, so daß ihm nur ein sehr schwacher Strom entnommen werden konnte, der zum Betrieb eines robusten Einbauinstrumentes nicht ausgereicht hätte. Daher war noch ein Kathodenverstärker nachgeschaltet. Das Registriergerät, ein 10 mV Kompensograph der Fa. Siemens, lag in der Brücke zwischen den beiden Kathoden. Durch Anlegen der Spannungen ΔU_1 und ΔU_2 konnte der Nullpunkt um Skalenlänge unterdrückt werden.

B. Intensitätsmessung

1. Intensitätsmaße

Die bekannten PLACZEKschen Streufähigkeitsformeln⁹ führen zu folgenden für die Messung von RAMAN-Intensitäten wichtigen Aussagen:

Die Streuintensität ist der Intensität des Erregerlichtes mit ν^4 proportional und linear von der Zahl der streuenden Molekeln abhängig. Man kann deshalb bei Untersuchung von Mischphasen auch bei Fehlen zwischenmolekularer Wechselwirkungen nur dann einen linearen Verlauf der Streuintensität erwarten, wenn man sie über einem Konzentrationsmaß aufträgt, das der im konstanten Streuvolumen jeweils vorhandenen Zahl von Molekeln der Mischungspartner

⁹ G. PLACZEK, RAYLEIGH-Streuung und RAMAN-Effekt, Handbuch der Radiologie, VI/2, Leipzig 1934.

proportional ist. Diese Bedingung ist für eine Konzentrationsangabe in Volumenprozenten erfüllt. Bei unseren Untersuchungen haben wir daher stets dieses Konzentrationsmaß gewählt.

Die Linearität der Streuintensitäten in Mischsystemen ist ferner an die Voraussetzung gebunden, daß sich die Polarisierbarkeitsellipsoide der verschiedenartigen Molekeln in gleichem Maße beeinflussen müssen wie die der gleichartigen. Infolge von Ungenauigkeiten bei Intensitätsmessungen über die photographische Platte wurde verschiedentlich vermutet, daß diese Bedingung in vielen Fällen schon nicht mehr erfüllt sei, in denen ultrarotspektroskopisch noch keine Wechselwirkung festgestellt werden konnte.

Die Lösung der sehr schwierigen Aufgabe, absolute, von allen Apparateinflüssen befreite und damit unmittelbar mit anderen vergleichbare Intensitäten zu bestimmen^{10,11}, brauchten für unsere Arbeiten nicht angestrebt zu werden. Wir bezogen daher die gemessenen maximalen Intensitäten (I_{\max}) auf die maximale Intensität (I_{313}) der depolarisierten RAMAN-Linie des gleichen Volumens Tetrachlorkohlenstoff bei 313 cm^{-1} (äußerer Standard). Zur Überprüfung der Erregerlichtkonstanz wurde sein Spektrum vor und nach jeder Messung eines zu untersuchenden Systems aufgenommen. Wie in früheren Arbeiten¹² definierten wir als

$$\text{„spezifischen Streukoeffizienten“: } S_v = 100 \cdot \frac{I_{\max}}{I_{313}}; \quad (1)$$

$$\text{„molekularen Streukoeffizienten“: } S_M = S_v \cdot \frac{Mv}{Mv_{\text{CCl}_4}}; \quad (2)$$

mit $Mv = \text{Molvolumen}$.

2. Bestimmung des Intensitätsverlaufes

Die Intensität einer RAMAN-Linie wird definiert als gesamte Strahlungsleistung, die auf das ihr zugehörige Frequenzintervall $\Delta\nu$ entfällt. Es ist also zu prüfen, ob die von uns bestimmte „maximale“

Intensität (I_{\max}) der „integralen“ ($I_{\text{int}} = \int_{\nu_2}^{\nu_1} I d\nu$) proportional ist und wie die Meßbedingungen die Linienform und damit den gesuchten Zusammenhang zwischen I_{int} und I_{\max} beeinflussen.

¹⁰ D. A. LONG, C. D. MILNER and A. G. THOMAS, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **237** (1956) 157.

¹¹ D. H. WHIFFEN, J. opt. Soc. America **47** (1957) 568.

¹² H. LUTHER und E. LOHRENGEL, Brennstoff-Chem. **35** (1954) 338.

Verschiedene Autoren^{1,5,13,14} haben darauf hingewiesen, daß die Registrieranordnung das Bild einer Linie durch Verschiebung und Erniedrigung des Maximums beeinflußt. Das Ausmaß der Abweichung vom wahren Intensitätsverlauf hängt von der Registriergeschwindigkeit (v) und dem Relaxationsverhalten der Registrieranordnung (T_s) ab. Für einen ersten Überblick kann man annehmen, daß die Abweichung der registrierten von der wahren maximalen Intensität proportional dem Produkt $v \cdot T_s$ ist. Dieses sollte also möglichst klein sein.

Im Zusammenhang mit der Registrierung von RAMAN-Spektren hat sich vor einigen Jahren KINELL¹⁵ mit der Frage beschäftigt, welche „Bildfunktion“ sich bei vorgegebenen Registrierbedingungen aus einer wahren „Profilfunktion“ ergibt.

Man gelangt am einfachsten mit Hilfe des sogenannten DUHAMEL-Integrales¹⁶ zu einem Zusammenhang. Wenn irgendeine — z. B. zeitabhängige — physikalische Größe $\gamma(T)$ von $T = 0$ ab der Wirkung einer zeitabhängigen Störgröße $\sigma(T)$ ausgesetzt ist, so läßt sich der zeitliche Verlauf der gestörten Größe $\tilde{\gamma}(T)$ durch dieses Integral beschreiben:

$$\tilde{\gamma}(T) = \frac{d}{dT} \int_0^T \gamma_E(t) \sigma(T-t) dt = \frac{d}{dT} \int_0^T \sigma(t) \gamma_E(T-t) dt. \quad (3)$$

Hierbei bedeutet $\gamma_E(T)$ den Verlauf, den $\gamma(T)$ bei Störung durch die „Einheitssprungfunktion“ E ($E = 0$ für $T < 0$, $E = 1$ für $T > 0$) annimmt. Mit (3) kann also die Auswirkung einer beliebigen Störfunktion beschrieben werden, wenn $\gamma_E(t)$ bekannt ist.

Bei dem hier zu behandelnden Problem der Intensitätsregistrierung entspricht der Größe $\tilde{\gamma}(T)$ die Ausgangsspannung $A(T)$ eines aus Meßverstärker, Rauschfilter und Schreiber bestehenden elektrischen Netzwerkes. Wenn die im vorliegenden Falle von einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher erzeugte Einheitsspannung $E(T)$ zur Zeit $T = 0$ vom Wert Null auf den Wert Eins springt, so ergibt sich der durch das Relaxationsverhalten des Netzwerkes bestimmte Verlauf

¹³ M. F. HASLER, J. W. KEMP and G. ANDERMANN, Pittsburgh-Conference on Appl. Spectroscopy, März 1952.

¹⁴ J. SKINNER, Spektrochim. Acta [Roma] **6** (1953) 110.

¹⁵ P. O. KINELL, A Spectrometric Study of Polymethylmethacrylate, Uppsala 1953.

¹⁶ R. LUEG, M. PÄSLER und W. REICHARDT, Ann. Physik. **VI**, **9** (1951) 307.

$S(T)$ der Ausgangsspannung, der $\gamma_E(T)$ entspricht. Gl.(3) lautet mit diesen Größen:

$$A(T) = \frac{d}{dT} \int_0^T E(t) S(T-t) dt = \int_0^T E(t) \frac{d}{dT} S(T-t) dt. \quad (4)$$

Die Funktion $S(T)$ entspricht der Übergangsfunktion eines Regelkreises¹⁷, ihre zeitliche Ableitung $\frac{d}{dT} S(T) = S'(T)$ der Apparatfunktion.

Beim Registriervorgang wird der — allerdings schon durch den Spektralapparat verzerrte¹⁸ — wahre Intensitätsverlauf in der Bildebene des Spektrums, die Profelfunktion I , durch Abtasten mit dem zunächst als unendlich schmal angenommenen Photometerspalt in eine zeitabhängige Spannung umgewandelt und dem Verstärker zugeführt. Der von dem zugehörigen Schreiber aufgezeichnete Verlauf der Ausgangsspannung ergibt die Bildfunktion $B(T)$. Gl.(4) kann demnach geschrieben werden:

$$B(T) = \int_0^T I(t) S'(T-t) dt. \quad (5)$$

Mit dieser Beziehung läßt sich bei Kenntnis der Übergangsfunktion S bzw. der Apparatfunktion S' des gesamten Registrierteiles zu einer vorgegebenen Profelfunktion I ihre Bildfunktion B berechnen. Die umgekehrte Aufgabe, nämlich die Berechnung der Originalfunktion aus der Bildfunktion ist nicht ohne weiteres zu lösen. Lediglich in dem Sonderfall, daß die Übergangsfunktion sich wie bei einer Regelstrecke 1. Ordnung durch ein Exponentialgesetz darstellen läßt, kann man Gl.(5) durch Differenzieren in eine nach I auflösbare Form überführen¹⁵.

Für diese Übergangsfunktion gilt:

$$S = 1 - e^{-T/T_s} = 1 - e^{-T/RC}; \quad (6)$$

und für die Apparatfunktion:

$$S' = \frac{1}{RC} \cdot e^{-T/RC}; \quad (7)$$

mit T_s = Zeitkonstante,

R = Widerstand,

C = Kapazität. }

¹⁷ W. OPPELT, Kleines Handbuch technischer Regelvorgänge. Verlag Chemie, Weinheim 1959.

¹⁸ G. ELSTE, Z. Astrophysik 33 (1953) 159.

Die Auflösung von (5) nach I ergibt dann mit (6):

$$I(T) = B(T) + RC \cdot \frac{dB}{dT}. \quad (8)$$

Dieser Sonderfall liegt also vor, wenn die Übergangsfunktion der Registrierordnung der eines einfachen RC -Filters entspricht. Dies ist nahezu verwirklicht, wenn das für das Relaxationsverhalten in erster Linie verantwortliche Rauschunterdrückungsfilter ein RC -Filter ist. Für unsere Meßanordnung war das annähernd der Fall, wie wir mit Abb. 1 zeigten.

Im folgenden soll Gl. (5) für zwei Profile der Originalfunktion bei unendlich schmalem und endlich breitem Spalt diskutiert werden.

a) Unendlich kleiner Spalt

α) Sinusprofil bei „ RC “-Registrierung

Die zu registrierende Linie soll ein Sinusprofil haben und das Relaxationsverhalten der Registrieranordnung soll Gl. (6) entsprechen. Da das Profil eine Funktion der Wellenlänge bzw. der Koordinate der Spaltbewegung (X) ist, substituiert man die Zeit durch $\frac{X}{v}$; mit v = konstante Registriergeschwindigkeit.

Aus Gl. (5) und der Gleichung der angenommenen Profilfunktion

$$I = I(X) = \frac{I_{\max}}{2} \cdot \left[\sin \left(X - \frac{\pi}{2} \right) + 1 \right] = \frac{I_{\max}}{2} \cdot (1 - \cos X) \quad (9)$$

ergibt sich schließlich:

$$B(X) = \frac{I_{\max}}{2} \cdot \left[1 + \frac{1}{1+q^2} \cdot e^{-qX} - \frac{1}{1+q^2} \cdot (q \cos X + \sin X) \right]. \quad (10)$$

Dabei ist $q = \frac{1}{v \cdot T_s} = \frac{1}{v \cdot RC}$.

Mit der Regel von DE L'HOSPITAL kann man leicht zeigen, daß für $T_s = 0$ die Bildfunktion in die Profilfunktion übergeht. $X = 2\pi = X_e$ hat die Profilfunktion den Wert Null, während die Bildfunktion z. B. für $v \cdot T_s = 1$ erst auf den Wert $B_e = 5$ abgeklungen ist. Da die Funktion I nur im Bereich $0 \leq x \leq 2\pi$ definiert ist, gilt dies auch für B . Den weiteren Verlauf der Bildfunktion findet man durch Lösen von Gl. (8) mit $\tilde{I} = 0$:

$$\tilde{B} = B_e \cdot e^{q(X_e - X)}. \quad (11)$$

In Abb.3 sind die Funktionen $I(X)$ und $I(X) = 0$; sowie die zu $\frac{1}{v \cdot T_s} = 2, = 1$ und $= \frac{1}{2}$ gehörigen Bildfunktionen $B(X)$ und $\tilde{B}(X)$ dargestellt. Man erkennt die von $v \cdot T_s$ abhängige Veränderung der

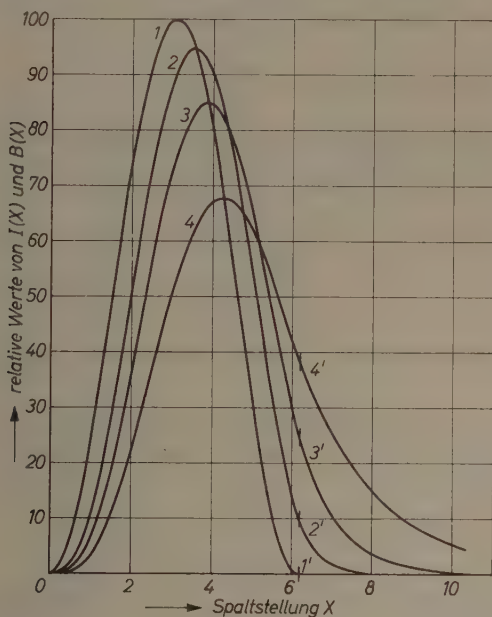


Abb.3. Wiedergabe eines sinusförmigen Spektrallinenprofils bei „RC-Registrierung“ und unendlich kleiner Spaltbreite. 1 und 1': Profildfunktionen $I(X)$ und $I(X) = 0$; 2 und 2': Bildfunktionen $B(X)$ und $\tilde{B}(X)$ bei $q = 2$; 3 und 3': Bildfunktionen $B(X)$ und $\tilde{B}(X)$ bei $q = 1$; 4 und 4': Bildfunktionen $B(X)$ und $\tilde{B}(X)$ bei $q = 1/2$

Lage und der Intensität des Maximums. Werden also Spaltgeschwindigkeit und Zeitkonstante derart geändert, daß ihr Produkt konstant bleibt, so ergeben sich die gleichen Bildfunktionen. Hierauf wiesen wir bereits früher hin¹.

Man entnimmt Abb. 3 weiter, daß die Maxima aller Bildfunktionen auf der Flanke der Originalfunktion liegen. Dieses Verhalten folgt unmittelbar aus Gl.(8).

β) Sinusprofil bei „Galvanometer“-Registrierung

Entspricht die Übergangsfunktion der Registrieranordnung nicht der eines RC -Filters, sondern der eines kritisch gedämpften Galvanometers, so ist in Gl.(4) als Übergangsfunktion der analytische Ausdruck für eine aperiodische Grenzbewegung einzusetzen:

$$S(T) = 1 + \left(1 - \frac{2\pi}{P} \cdot T\right) \cdot e^{-\frac{2\pi}{P} \cdot T}; \quad (12)$$

P bedeutet darin die „Periode“ der Spulenbewegung.

Man gewinnt schließlich im Bereich $0 \leq x \leq 2\pi$ den Ausdruck:

$$B(X) = \frac{I_{\max}}{2} K^2 \left[\frac{1}{K^2} - e^{-KX} \left(\frac{1 + 3K^2}{K^2 \cdot (1 + K^2)^2} + \frac{X}{K^2 \cdot (1 + K^2)} \right) - \frac{2K \cdot \sin X}{(1 + K^2)^2} + \frac{(1 - K^2) \cos X}{(1 + K^2)^2} \right] \quad (13)$$

in dem $K = \frac{2\pi}{v \cdot P}$ ist. Für $K \rightarrow \infty$ geht B wiederum in I über.

Das für $X > 2\pi$ erfolgende Einschwingen der Registrieranordnung in die Ruhelage muß eine aperiodische Grenzbewegung sein, die sich allgemein beschreiben läßt:

$$\tilde{B} = (\alpha + \beta \cdot (X - 2\pi)) \cdot e^{-K(X - 2\pi)}.$$

Die Koeffizienten α und β lassen sich aus den Randwerten $B(2\pi)$ und $B'(2\pi)$ bestimmen.

Sollen mit (13) und (14) Bildfunktionen berechnet werden, die mit den im vorigen Abschnitt ermittelten vergleichbar sind, dann müssen die Zahlenwerte für K so gewählt werden, daß die Registriergeschwindigkeiten und Rauschbandbreiten in beiden Fällen gleich groß sind¹⁹. Da die Rauschbandbreite eines aperiodisch gedämpften Galvanometers $\frac{\pi}{4P}$ und die eines RC -Filters $\frac{1}{4RC}$ beträgt, muß der jeweilige Wert von $K = \frac{2\pi}{v \cdot P}$ doppelt so groß sein wie der entsprechende für $q = \frac{1}{v \cdot RC}$.

In Abb.4 sind die auf diese Weise berechneten Funktionen für $K = 4$; $= 2$ und $= 1$ dargestellt. Man sieht, daß die Profilfunktion nicht wesentlich anders wiedergegeben wird als bei der RC -Dämpfung.

¹⁹ S. BRODERSEN, J. opt. Soc. America 43 (1953) 1216.

Die Maxima der Bildfunktionen werden weniger erniedrigt, aber stärker verschoben und liegen infolgedessen nicht mehr auf der Flanke der Originalfunktion.

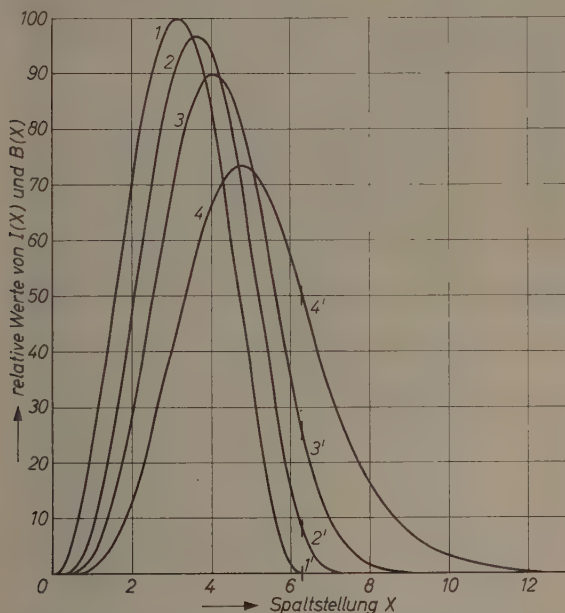


Abb. 4. Wiedergabe eines sinusförmigen Spektrallinienprofils bei „Galvanometer-Registrierung“ und unendlich kleiner Spaltbreite. 1 und 1': Profilfunktionen $I(X)$ und $I(X) = 0$; 2 und 2': Bildfunktionen $B(X)$ und $\tilde{B}(X)$ bei $K = 4$; 3 und 3': Bildfunktionen $B(X)$ und $\tilde{B}(X)$ bei $K = 2$; 4 und 4': Bildfunktionen $B(X)$ und $\tilde{B}(X)$ bei $K = 1$

γ) GAUSS-Profil bei „RC“-Registrierung

Eine Spektrallinie wird durch eine Sinusfunktion nur schlecht beschrieben. Hierfür ist vielmehr die GAUSSsche Fehlerverteilungsfunktion

$$G(X) = I(X) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-h^2 X^2} \quad (15)$$

mit der $\frac{1}{e}$ -Breite $= \frac{2}{h}$ oder die LORENTZsche Dispersionsfunktion

$$L(X) = I(X) = \frac{1}{\pi} \frac{b}{b^2 + X^2} \quad (16)$$

mit der Halbwertsbreite $2b$ oder eine Faltung dieser beiden Funktionen¹⁸ besser geeignet.

Das Integral (5) kann man weder mit der einen noch mit der anderen Funktion geschlossen berechnen. Mit $G(X)$ läßt es sich jedoch

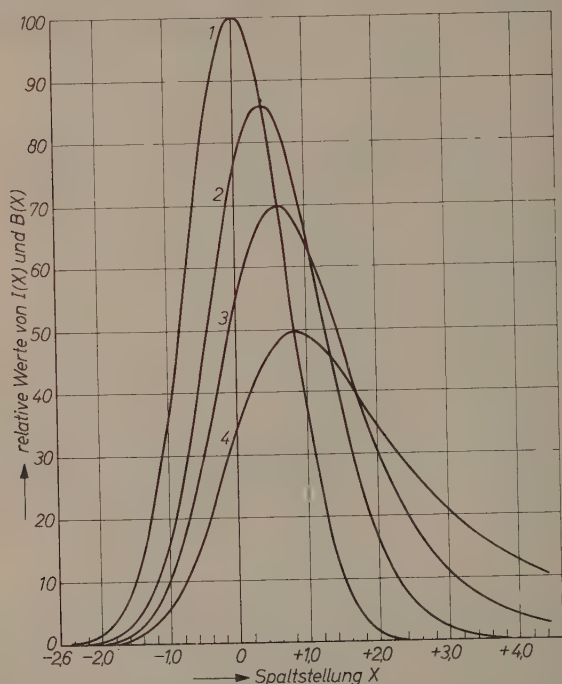


Abb. 5. Wiedergabe eines der GAUSS-Funktion entsprechenden Spektralliniensprofils bei „RC-Registrierung“ und unendlich kleiner Spaltbreite. 1: Profilfunktion $X(X)$; 2: Bildfunktion $B(X)$ bei $q = 2$ 3: Bildfunktion $B(X)$ bei $q = 1$; 4: Bildfunktion $B(X)$ bei $q = 1/2$

auf einen Ausdruck zurückführen, der nur noch das tabelliert vorliegende²⁰ GAUSSsche Fehlerintegral enthält, so daß eine numerische Auswertung leicht vorgenommen werden kann.

Bei reiner RC-Dämpfung erhält man aus (5) mit (15) und (7) schließlich:

$$B(X) = \frac{q}{2} \cdot e^{-\frac{q^2}{4h^2}} \cdot e^{-qX} \cdot \Phi\left(hX - \frac{q}{2h}\right) \quad (17)$$

²⁰ JAHNKE-EMDE, Tafeln höherer Funktionen. Leipzig 1948.

mit $q = \frac{1}{v \cdot T_s}$ und $\Phi(\zeta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} e^{-z^2} dz = \text{GAUSSsches Fehlerintegral}$.

Damit Vergleiche mit dem bereits untersuchten Sinusprofil durchgeführt werden können, soll ein GAUSS-Profil betrachtet werden, dessen Verhältnis von Maximalwert zu Halbwertsbreite mit dem des

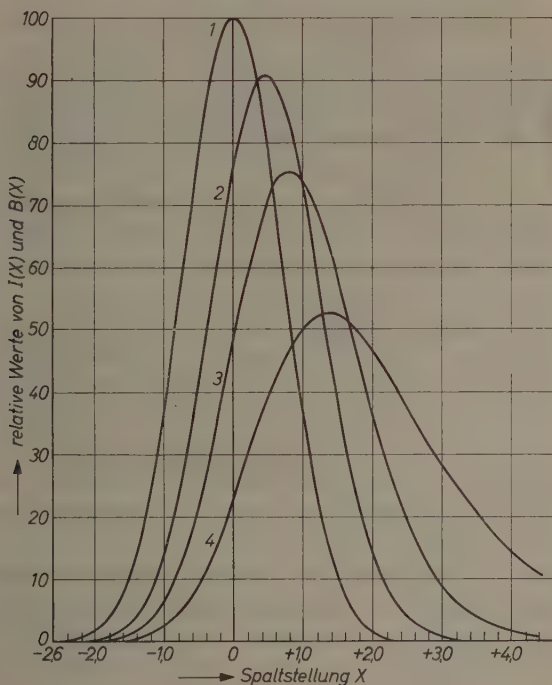


Abb.6. Wiedergabe eines der GAUSS-Funktion entsprechenden Spektralliniensprofils bei „Galvanometer-Registrierung“ und unendlich kleiner Spaltbreite.
 1: Profillfunktion $I(X)$; 2: Bildfunktion $B(X)$ bei $K = 4$; 3: Bildfunktion $B(X)$ bei $K = 2$; 4: Bildfunktion $B(X)$ bei $K = 1$

Sinusprofils übereinstimmt. Dies ist nahezu der Fall, wenn man für h den Wert Eins wählt. In Abb.5 ist das Resultat der numerischen Auswertung wiedergegeben. Die Maxima der Bildfunktionen liegen wieder auf der Flanke der Originalfunktion; aber das Maximum wird bei den gleichen Werten für $v \cdot T$ stärker vermindert als bei der Sinusfunktion.

δ) GAUSS-Profil bei „Galvanometer“-Registrierung

Die Behandlung des Falles der kritischen Dämpfung²¹ führt in der numerischen Auswertung zu ähnlichen, geringfügigen Unterschieden wie bei der Sinusfunktion, so daß hier auf eine nähere Darstellung verzichtet wird. Abb. 6 zeigt das Ergebnis.

ε) Folgerungen

Nach einem Satz aus der Theorie der LAPLACE-Transformation²² ist die LAPLACE-Transformierte des Faltungsintegrals gleich dem Produkt der LAPLACE-Transformierten der gefalteten Funktionen. Er kann auf die Verknüpfung einer Profil-Funktion $I(T)$ mit der Apparatfunktion $S'(T)$ durch das DUHAMELSche Integral (5) angewendet werden und führt zu dem bekannten Schluß, daß die über eine Original- und eine ihr zugehörige Bildfunktion von 0 bis ∞ genommenen Integrale unabhängig von den jeweiligen Registrierbedingungen und vom Typ der Originalfunktion gleichgroß sind.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß sich derselbe Relaxationsprozeß auf verschiedene Typen von Originalfunktionen (Linien) sowohl hinsichtlich der Verschiebung des Maximums als auch der Verminderung der Maximalintensität verschieden auswirkt, während die integrale Intensität von dem bei der Registrierung wirkenden Relaxationsvorgang unbeeinflußt bleibt.

Man könnte also zu dem Schluß kommen, daß die dem Spektrum zu entnehmende Maximalintensität zur Erfassung der wahren Intensität unbrauchbar wäre und hierfür nur die integrale Intensität in Frage käme. Dies ist jedoch nicht immer richtig. Oft wird bei spektroskopischen Messungen nach der Abhängigkeit bestimmter Linienintensitäten von einer anderen Größe gefragt, z. B. bei Mischungen nach der Abhängigkeit von der Konzentration. Ändert sich das Linienprofil nicht mit der Konzentration, dann kann der Maximalwert als eine der Intensität proportionale Größe diese ohne weiteres repräsentieren. Unter diesem Gesichtspunkt kann der Verlauf der Maximalintensität über der Konzentration sogar ein empfindliches Kriterium für zwischenmolekulare Wechselwirkungen werden. Ändern

²¹ H. ZILL, Dissertation. Clausthal 1960.

²² G. DOETSCH, Theorie und Anwendung der LAPLACE-Transformation. Berlin 1937.

sich nämlich durch ihren Einfluß die Linienprofile, so muß sich schon dadurch — auch ohne Änderung der Integralintensität — ein Abweichen der I_{\max} -Werte von der Mischungsregel ergeben.

b) Breiter Spalt

α) Sinusprofil bei „RC“-Registrierung

Will man die endliche Breite b des Photometerspaltes, also die Tatsache berücksichtigen, daß von ihm jeweils der Bereich $\Delta X = b$ der Profildfunktion $I(X)$ erfaßt wird, so ergibt sich²¹ an Stelle der Gl.(10) die Beziehung

$$B^*(X) = \frac{I_{\max}}{2} \cdot \left[b - 2 \sin \frac{b}{2} \cdot \frac{q}{1+q^2} \cdot (\sin X + q \cdot \cos X) + e^{-qX} \cdot \left(2 \sin \frac{b}{2} \cdot \frac{q^2}{1+q^2} - b \right) \right]. \quad (18)$$

Die für die Ableitung von (18) als Profildfunktion eingesetzte Sinusfunktion (9) ist nur im Bereich $0 \leq x \leq 2$ definiert. Das hat zur Folge, daß Gl.(18) nur im Bereich $b/2 \leq x \leq (2 - b/2)$ gültig und somit für eine numerische Auswertung ungeeignet ist.

β) GAUSS-Profil bei „RC“-Registrierung

Die im vorigen Abschnitt aufgetretene Schwierigkeit einer numerischen Auswertung von (18) entfällt, wenn man als Originalfunktion die GAUSS-Funktion (15) annimmt. In diesem Falle, der in ähnlicher Form bereits von SCHUBERT²³ behandelt wurde, ergibt sich als Ergebnis der Durchrechnung ein Ausdruck, der nur noch das Fehlerintegral Φ enthält:

$$B^*(X) = \frac{1}{2} \left\{ \Phi \left[h \cdot \left(X + \frac{b}{2} \right) \right] - \Phi \cdot \left[h \cdot \left(X - \frac{b}{2} \right) \right] + e^{-qX} \cdot e^{\frac{q^2}{4h^2}} \cdot \left[e^{\frac{qb}{2}} \cdot (1 + \Phi) \cdot \left(hX - \frac{h^2b + q}{2h} \right) - e^{\frac{-qb}{2}} \cdot (1 + \Phi) \cdot \left(hX + \frac{h^2b - q}{2h} \right) \right] \right\}; \quad (19)$$

Bei der numerischen Auswertung wurden h und $q = \frac{1}{vT_s} = 1$ gewählt; die Photometerspaltbreite wurde gleich der einfachen und doppelten $1/e$ -Breite der Originalfunktion angenommen. Das Ergebnis

²³ M. SCHUBERT, Exper. Techn. d. Physik 6 (1958) 203.

zeigt Abb. 7, in der jedoch $B(X) = \frac{1}{b} B^*(X)$ aufgetragen wurde. Wenn man also beachtet, daß die durch $b = 2$ und $b = 4$ gekennzeichneten Bildfunktionen in Wirklichkeit zwei bzw. viermal so groß sind, dann erkennt man, daß eine Vergrößerung der Photometerspaltbreite zwar zu einer weiteren Verzerrung — vor allem Verbreiterung — des

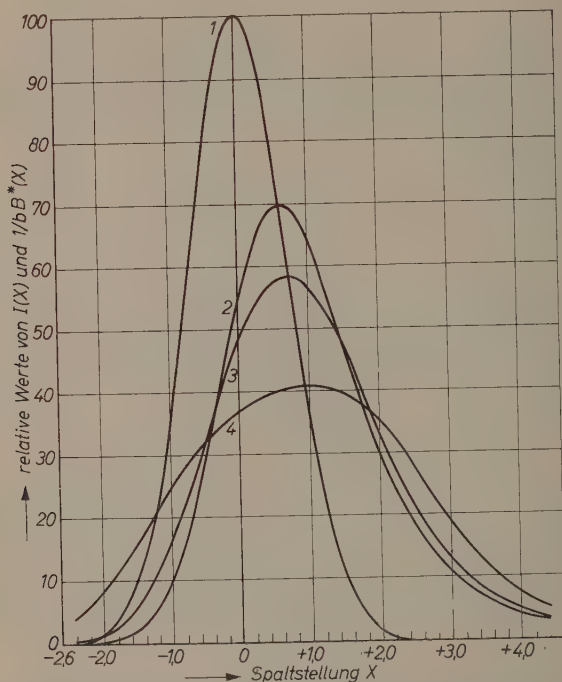


Abb. 7. Wiedergabe eines der GAUSS-Funktion entsprechenden Spektrallinienprofils bei „RC-Registrierung“ mit $q = 1$ und bei endlicher Spaltbreite. 1: Profilfunktion $I(X)$; 2: Bildfunktion $1/b B^*(X)$ bei Spaltbreite $b \rightarrow 0$; 3: Bildfunktion $1/b B^*(X)$ bei Spaltbreite $b = \frac{1}{e}$ · Breite = 2; 4: Bildfunktion $1/b B^*(X)$ bei Spaltbreite $b = 4$

Linienprofils, aber zu einer erwünschten Vergrößerung des dem Empfänger zugeführten Lichtstromes und somit des Verhältnisses Signal zu Rauschspannung führt. Entspricht b der Gesamtbreite der Linie, dann ist die maximale gleich der integralen Intensität der Bildfunktion. Aus der Linienverbreiterung folgt natürlich eine Ver-

minderung der Auflösung. Nach einer Faustregel²⁴ bewirkt eine durch Herabsetzen der Photometerspaltbreite erzielte Erhöhung der Auflösung auf den doppelten Wert eine Erniedrigung des Signals auf ein Viertel und des Signal-Rausch-Verhältnisses auf die Hälfte.

Für $b = 0$ ergibt sich $B^*(X) = 0$. Der Grenzübergang $b \rightarrow 0$ führt dabei mit $B(X) = \frac{1}{b} B^*(X)$ zu dem gleichen Resultat wie die Annahme eines unendlich schmalen Spaltes in (17), bei dem noch jeweils *ein* Wert der Originalfunktion wirksam ist.

Über die Anwendung der in dieser Arbeit zusammenfassend behandelten Auswertmethoden und Meßergebnisse werden wir in einer weiteren Arbeit berichten.

Wir danken Herrn Dr.-Ing. J. PIENING, München, für seine Hilfe bei dem Bau des Verstärkers. Ferner sprechen wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie unseren Dank für Sachbeihilfen aus.

Zusammenfassung

Verbesserungen im Registrierteil einer schon früher gebauten Apparatur zur photometrischen Messung von RAMAN-Spektren werden beschrieben. Die Beeinflussung der Linienform durch die Registriergeschwindigkeit und das Relaxationsverhalten der Registrieranordnung wird ausgehend vom DUHAMEL-Integral für die Fälle behandelt, daß die RAMAN-Linien in der Bildebene des Spektrographen durch ein Sinus- oder ein GAUSS-Profil beschrieben werden können und daß die Übergangsfunktion der Registrieranordnung der eines einfachen RC-Filters bzw. der eines kritisch gedämpften Galvanometers entspricht.

²⁴ J. U. WHITE, N. L. ALPERT and G. ALLEN, J. opt. Soc. America 45 (1955) 237.

Impedanzmeßanordnungen zur Untersuchung von Elektrodenreaktionen bei hohen Frequenzen

Von

W. LORENZ

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

Mit 12 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. April 1960)

Es werden zwei T -Brücken zur Impedanzmessung an polarisierten Elektroden beschrieben.

Als Anwendung werden weitere Ergebnisse zum Mechanismus der Moleküladsorption an Elektroden mitgeteilt.

Die Messung des komplexen Wechselstromwiderstandes ist ein vielseitig anwendbares Verfahren zur Untersuchung von Elektroden-eigenschaften, insbesondere von Elektrodenreaktionen. Bei kinetischen Fragestellungen interessiert dabei vor allem das Impedanzspektrum der Elektrode bis zu möglichst hohen Frequenzen. Die klassischen Brückenschaltungen (WHEATSTONE-Brücken), die sich durch ihre Meßgenauigkeit auszeichnen, besitzen ihr optimales Anwendungsgebiet bei mittleren Frequenzen; dem Vordringen zu höheren Frequenzen [$\omega > \text{einige } 10^5 \text{ bis } 10^6 \text{ s}^{-1}$, je nach Größe der Elektrodenkapazität¹] sind bei symmetrischen Brücken bald Grenzen gesetzt. Zur Erweiterung der Meßmöglichkeiten in diesem Frequenzgebiet haben wir Kompensationsschaltungen mit T -Gliedern² herangezogen.

Kompensationsschaltungen sind Vierpole, die „abgeglichen“ sind, wenn der Ausgangsstrom bei endlicher Eingangsspannung gleich Null ist. Außer WHEATSTONE-Brücken (X -Brücken) sind überbrückte oder parallelgeschaltete T -Glieder abgleichbar. Für die vorliegenden

¹ Bei 10^{-1} bis 10^{-2} cm^2 Elektrodenfläche ist $C \sim 10$ bis $0,1 \mu\text{F}$.

² W. N. TUTTLE, Proc. I. R. E. 28 (1940) 23.

Meßzwecke eignen sich überbrückte T -Glieder (Abb. 1) mit der Abgleichbedingung

$$\mathfrak{Z}_4 + \mathfrak{Z}_1 + \mathfrak{Z}_2 + \mathfrak{Z}_1 \mathfrak{Z}_2 \cdot \frac{1}{\mathfrak{Z}_3} = 0 \quad (1)$$

(\mathfrak{Z} = komplexer Wechselstromwiderstand).

Die Impedanzmessung an Elektroden stellt zwei spezielle Forderungen an den Aufbau einer Meßanordnung:

1. Die Meßzelle soll während der Messung zusätzlich an einen Gleichstrompolarisationskreis anschließbar sein, um das Elektrodenpotential der Meßelektrode festlegen zu können.

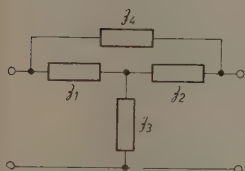


Abb. 1

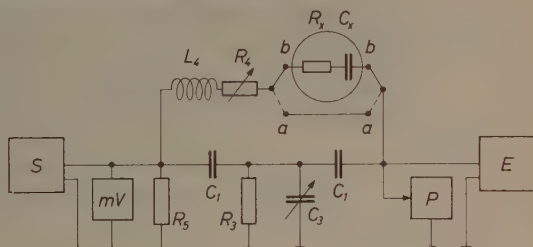


Abb. 2

Abb. 1. Überbrücktes T -Glied

Abb. 2. T -Brücke mit Gleichstrompolarisationskreis. S = Meßsender; E = Empfänger (Selektivverstärker mit angeschlossenem Oszillographen); mV = mV-Meter; P = Potentiometer; R_z, C_x = Impedanzkomponenten der Meßzelle in Serienschaltung

2. Das Meßobjekt ist möglichst als *Serienschaltung* von Kapazität und Widerstand abzugleichen, um die Eliminierung des Elektrolytwiderstandes zu erleichtern.

Eine Schaltung, in der beide Forderungen realisiert sind, zeigt Abb. 2: Die Meßzelle wird im Brückenast \mathfrak{Z}_4 in Reihe mit dem Abgleichwiderstand R_4 und einer Induktivität L_4 angeordnet; der kapazitive Abgleich erfolgt im Brückenast \mathfrak{Z}_3 durch C_3 . Bei T -Brücken wird die zu messende Impedanz generell durch Differenzmessung bestimmt, in unserem Fall durch zweimaligen Abgleich bei kurzgeschlossener (Stellung $a-a$) und eingeschalteter Meßzelle (Stellung $b-b$). Für den Kurzschlußabgleich ergibt Gl. (1) nach Trennung von Realteil und Imaginärteil:

$$R_{4a} \approx \frac{1}{\omega^2 C_1^2 R_3}, \quad C_{3a} \approx \omega^2 C_1^2 L_4 - 2C_1. \quad (2a, b)$$

Die Impedanz der Meßzelle R_x, C_x erhält man aus

$$R_x = R_{4a} - R_{4b}, \quad C_x = \frac{C_1^2}{C_{3a} - C_{3b}} \quad (3a, b)$$

(R_{4b}, C_{3b} = Abgleichwerte in Meßstellung $b-b$).

Durch geeignete Wahl von C_1, R_3 und L_4 läßt sich bei jeder Frequenz R_{4a} und C_{3a} so einstellen, daß in Gl. (3) Differenzen großer Zahlen vermieden werden.

Der am Potentiometer P variierbare Gleichstrompolarisationskreis wird über den Brückenweig \mathfrak{Z}_4 und einen niederohmigen Abschlußwiderstand R_5 geschlossen. P und R_5 beeinflussen den Abgleich nicht, da sie parallel zum Ausgang oder Eingang liegen. Durch zusätzliche Maßnahmen erreicht man leicht (in Abb. 2 weggelassen), daß die Gleichstrompolarisation der Meßzelle auch in Kurzschlußstellung $a-a$ aufrechterhalten bleibt. Für die meisten Anwendungszwecke ist der Polarisationskreis über R_4 und R_5 genügend niederohmig.

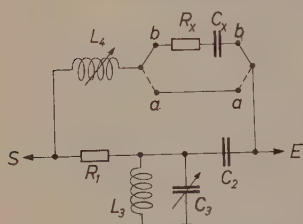


Abb. 3. T -Brücke zur Messung des Elektrolytwiderstandes im 10-MHz-Bereich

Im Brückenweig \mathfrak{Z}_4 spielen Leitungsinduktivitäten keine Rolle, sofern die Induktivität des Abgleichnormals R_4 unabhängig von der Einstellung und die Leitung $a-a$ und $b-b$ symmetrisch ist. Dementsprechend ist der R_x -Abgleich [Gl. (3a)] wenig empfindlich gegen induktive sowie kapazitive Fehler³. Induktivitäten in $\mathfrak{Z}_1, \mathfrak{Z}_2, \mathfrak{Z}_3$ sind dagegen kritisch, da sie Resonanzstellen verursachen.

Der Serienwiderstand R_x der Meßzelle setzt sich zusammen aus dem Elektrolytwiderstand R_{El} und dem (frequenzabhängigen) Phasengrenzwiderstand R_s . Zur Bestimmung von R_s muß R_{El} genau bekannt sein, besonders bei hohen Frequenzen. R_{El} läßt sich durch Extrapolation von $R_x (\omega \rightarrow \infty)$ ermitteln. Als Alternativverfahren ist die direkte Bestimmung von R_{El} möglich in einem Frequenzgebiet, in dem die Phasengrenzimpedanz vernachlässigbar klein ist. Abb. 3 zeigt eine entsprechende Anordnung, die die Hauptmerkmale der T -Brücke

³ Die Erdkapazität der Meßzelle liegt teilweise parallel zum Ausgang. Ihr Einfluß ist deshalb, besonders bei niederohmigen Meßobjekten, gering.

nach Abb. 2 beibehält (Induktivität L_4 in Reihe mit der Meßzelle); der R_x -Abgleich erfolgt hier kapazitiv in C_3 . Es ist

$$C_{3a} \approx \frac{1}{\omega^2 L_3} - C_2, \quad L_{4a} \approx \frac{1}{\omega^2 C_2}. \quad (4a, b)$$

$$R_x = \frac{R_1}{C_2} (C_{3a} - C_{3b}). \quad (5)$$

$L_{4b} - L_{4a} \approx 1/\omega^2 C_x \sim 0$ wegen $C_x \gg C_2$. Der kapazitive Nebenschluß von R_{El} durch die „geometrische“ Parallelkapazität der Elektrodenanordnung ist für $\lambda > 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bis zu Frequenzen über 10 MHz vernachlässigbar.

Anwendung: Mechanismus der Moleküladsorption an Elektroden

Mit Hilfe des Impedanzspektrums lassen sich im Prinzip alle heterogenen Reaktionsmechanismen untersuchen, bei denen wenigstens 1 Reaktionsschritt genügend stark vom Elektrodenpotential abhängt.

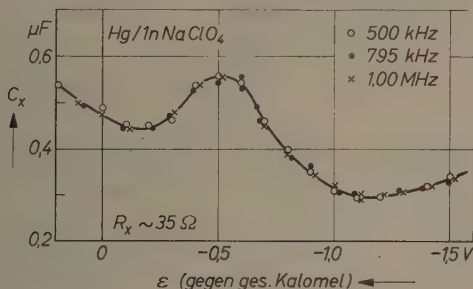


Abb. 4. Kapazitätskurve*. Elektrodenoberfläche $0,019 \text{ cm}^2$

Als Anwendungsbeispiel betrachten wir die Moleküladsorption an Quecksilberelektroden, bei der an der Phasengrenze außer dem (stark potentialabhängigen) Adsorptionsschritt zweidimensionale Assoziationsvorgänge auftreten⁴. Im folgenden werden weitere Messungen zur Frage des Adsorptionsmechanismus mitgeteilt, die bei hohen Frequenzen mit den vorstehend beschriebenen T -Brücken vorgenommen wurden. Im Frequenzbereich 0,8 bis 80 kHz wurde mit einer Differentialbrücke [vgl. ⁵] gemessen.

* Abb. 4 und 6 bis 12: Alter der Oberfläche 10 s.

⁴ W. LORENZ, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 192; Z. physik. Chem. Neue Folge **18** (1958) 1.

⁵ W. LORENZ, F. MÖCKEL und W. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **25** (1960) 145.

Oberhalb 100 bis 300 kHz versagt die übliche Kapazitätseichung (Substitution der Meßzelle durch Normalien) wegen der Serieninduktivität der Kapazitätsnormale. Wir haben deshalb mit Hilfe von Meßkondensatoren definierter Zeitkonstante zunächst den Frequenzgang der Brücke nach Abb. 2 in den verschiedenen Meßbereichen (var. C_1 , R_3 , L_4) unter Kompensation der Kondensatorinduktivität in Kurzschlußstellung $a-a$ überprüft. Am Untersuchungsobjekt wurden nach Prüfung dieses Verfahrens C_{3a} -Kapazitätskurven aufgenommen und C_{3a} jeweils über C_x festgelegt in Potentialbereichen, in denen der Frequenzgang von C_x hinreichend sicher an den Verlauf bei niedrigeren Frequenzen angeschlossen werden kann. So wurde im Beispiel der Abb. 6 C_{3a} bei $\varepsilon \sim -1,4 \dots -1,7$ V festgelegt; in Potentialbereichen mit kleinerem C_x erhält man dann hohe Meßgenauigkeit bis über 1 MHz hinaus. Weniger genau

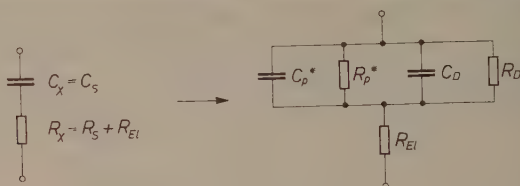


Abb. 5. Aufteilung der Impedanz der Meßzelle

sind die in Abb. 4 angeführten Messungen am System $\text{Hg}/1 \text{ m NaClO}_4$; hier liegt der Frequenzgang von C_x bei hohen Frequenzen bis 1 MHz ($\omega = 6,3 \cdot 10^6$) innerhalb der Fehlergrenze von $\sim 5\%$.

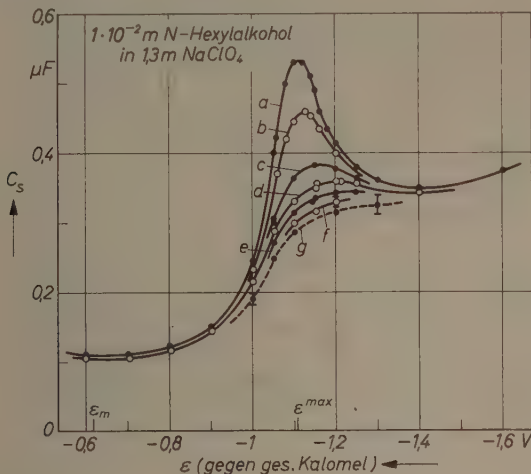
Zur R_{EI} -Abtrennung war bei der zur Zeit erreichten Meßgenauigkeit die Messung von R_x bis $\sim 0,2 \dots 0,5$ MHz und Extrapolation auf $\omega \rightarrow \infty$ äquivalent der Bestimmung von R_x bei 13,0 MHz in einer Anordnung nach Abb. 3.

Die kinetische Auswertung der Messungen erfordert entsprechend Abb. 5 eine Aufteilung der Elektrodenimpedanz in kinetische Impedanz C_p^* , R_p^* und Doppelschichtimpedanz C_D , R_D , die bei eingefrorener Kinetik allein vorliegen würde. In den folgenden Systemen ist C_D bei hohen Frequenzen wenig frequenzabhängig; die Ermittlung von C_p^* , R_p^* erfolgt dann am einfachsten nach den in Tab. 1 zusammengestellten Beziehungen⁴.

Tabelle 1

$C_x = C_s$	$C_p = C_s / (1 + \text{tg}^2 \delta)$	$C_p^* = C_p - C_D$
$R_x = R_{EI} + R_s$	$R_p = R_s \cdot \left(1 + \frac{1}{\text{tg}^2 \delta}\right)$	$\frac{1}{R_p^*} = \frac{1}{R_p} - \omega C_D \cdot \text{tg} \delta_D$
	$\text{tg} \delta = \omega C_s R_s$	$\frac{1}{\text{tg} \delta^*} = \omega C_p^* R_p^*$

Abb. 6 zeigt Kapazitätskurven von *N*-Hexylalkohol bei verschiedenen Frequenzen. Der Frequenzgang bei ϵ^{\max} ist vorwiegend durch C_p^* bedingt; C_D ist in diesem Potentialbereich definierbar als C_p ($\omega \rightarrow \infty$). Der Verlauf der Kapazitätskurven bei hohen Frequenzen (in Abb. 6 bis über 1 MHz) erlaubt es genauer als bisher, den Potentialgang von C_D abzuschätzen. Die noch verbleibenden Unsicherheiten in der Bestimmung von C_D sind für kinetische Auswertungen bis etwa 300 kHz ohne Belang.



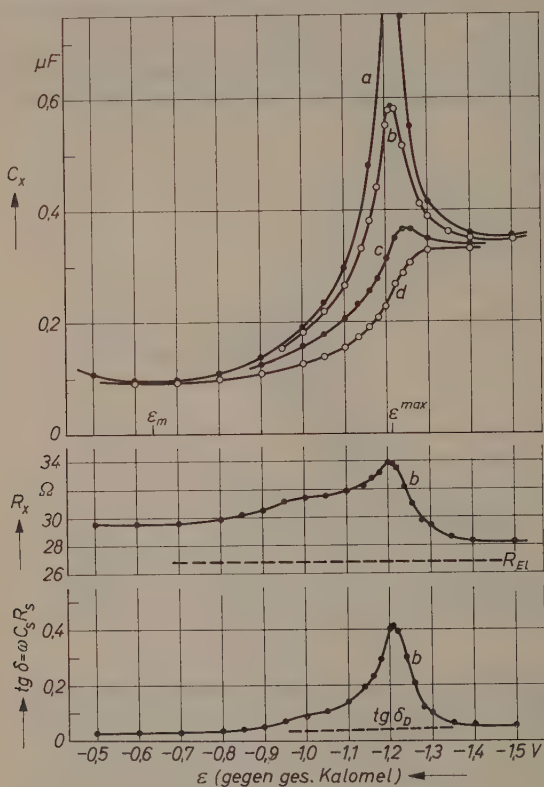
Kurve	Frequenz	Kurve	Frequenz
a	15,9 kHz	e	795
b	50	f	1,16 MHz
c	159	g (korr.)	1,40
d	500		

Abb. 6. Kapazitätskurven*. $1 \cdot 10^{-2}$ m *N*-Hexylalkohol in 1,3 m NaClO_4 Elektrodenoberfläche $0,020 \text{ cm}^2$

Analoge Messungen sind in Abb. 7, 9 und 11 für Triäthylamin (C_6), Di-*N*-Propylketon (C_7) und *N*-Oktylalkohol (C_8) wiedergegeben. In diesen Abbildungen ist neben C_x auch R_x und der Verlustfaktor der unaufgeteilten Phasengrenzimpedanz $\text{tg } \delta$ angegeben; das ferner

* Abb. 4 und 6 bis 12: Alter der Oberfläche 10 s.

eingetragene $\text{tg } \delta_D$ ist der extrapolierte Verlustfaktor der Doppelschicht, dessen Einfluß auf den kinetischen Auswertungsgang (Tab. 1) in den folgenden Beispielen meist vernachlässigbar ist.



Kurve	Frequenz	Kurve	Frequenz
a	1,59 kHz	c	159
b	15,9	d	795

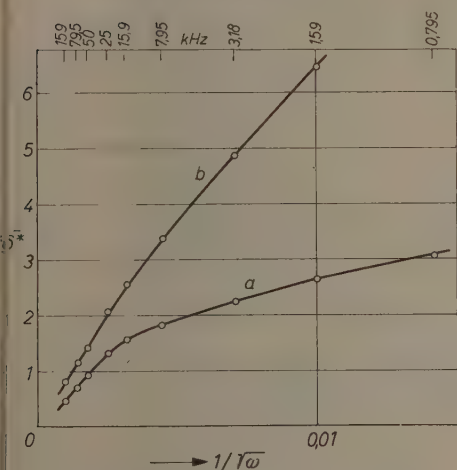
Abb. 7. $2 \cdot 10^{-2}$ m Triäthylamin in 1,3 m NaClO_4 , Potentialabhängigkeit von C_x , R_x und $\text{tg } \delta$

Beim Triäthylamin (Abb. 7) ist bemerkenswert, dass bei den anderen hier diskutierten Molekülen nicht auftretende breite „Fuß“ der Kapazitätsspitze; von $\epsilon \sim -1,1$ V bis nahe an die Mitte des Adsorptionsbereichs (ϵ_m) setzt oberhalb 10 kHz noch ein stärkerer Frequenzgang ein. — Während beim Di-N-Propyl-

keton (Abb. 9) die Moleküldesorption bei ε^{\max} in einem sehr engen Intervall erfolgt, ist bei *N*-Oktylalkohol (Abb. 11) das Desorptionsgebiet relativ breit. Die Adsorptionskinetik ist indessen in beiden Fällen ähnlich.

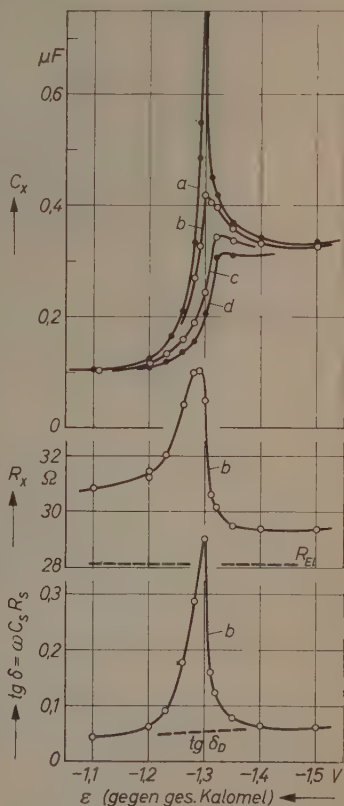
Über den Adsorptionsmechanismus gibt das Frequenzspektrum der kinetischen Impedanz C_p^* , R_p^* Auskunft; für eine Auswertung kommt in erster Linie der kinetische Verlustfaktor $1/\operatorname{tg} \delta^*$ (siehe Tab. 1) in Frage. Nach der Theorie ist für reine Diffusions- und Adsorptionshemmung

$$\frac{1}{\operatorname{tg} \delta^*} = \frac{1 + A \cdot \omega^{-1/2}}{1 + B \cdot \omega^{1/2}} \quad (6)$$



Kurve	ε (gegen ges. Kalomel)
a	— 1210 mV (ε^{\max})
b	— 1150

Abb. 8



Kurve	Frequenz
a	3,18 kHz
b	25
c	159
d	795

Abb. 9

Abb. 8. $2 \cdot 10^{-2}$ m Triäthylamin in 1,3 m NaClO_4 . Frequenzspektrum des kinetischen Verlustfaktors

Abb. 9. 50% gesättigtes Di-*N*-Propylketon in 1,3 m NaClO_4 . Potentialabhängigkeit von C_x , R_x und $\operatorname{tg} \delta$

Hierin ist der Koeffizient B umgekehrt proportional der Adsorptionsaustauschgeschwindigkeit (bei reiner Diffusionskinetik ist danach $B = 0$ und $1/\operatorname{tg} \delta^*$ stets ≥ 1). Aus den vorangehenden Mitteilungen ist bekannt, daß mit zunehmender Molekülgröße charakteristische

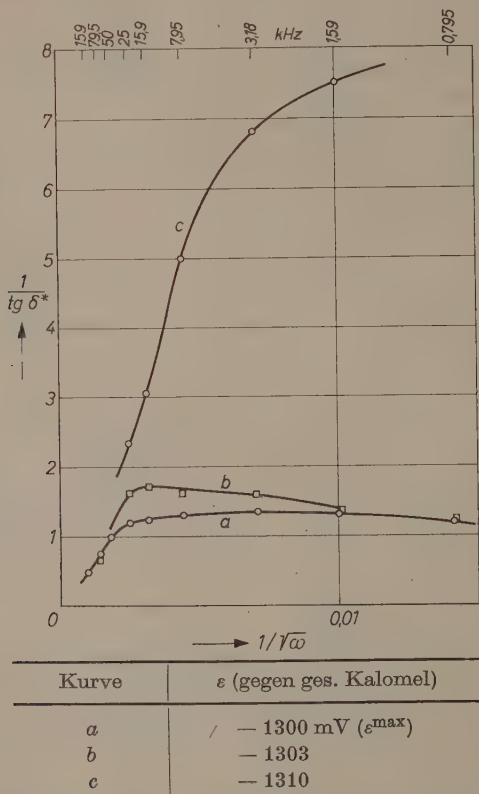


Abb. 10. 50% gesättigtes Di-*N*-Propylketon in 1,3 m NaClO_4 . Frequenzspektrum des kinetischen Verlustfaktors

Abweichungen von Gl. (6) auftreten, die durch langsamere, unabhängig vom Adsorptionsschritt verlaufende Assoziationsvorgänge zu deuten sind⁴ [mit zunehmender Molekülgröße verschiebt sich gleichfalls das zweidimensionale Assoziationsgleichgewicht zugunsten der assoziierten Moleküle^{4,5}]. Die in Abb. 8, 10 und 12 wiedergegebenen Befunde geben eine weitere Bestätigung dieser Ansicht. Beim Triäthyl-

amin (Abb.8) zeigt $1/\text{tg } \delta^*$ gegen $\omega^{-1/2}$ im ganzen Potentialbereich einen steigenden Verlauf. Paßt man die Konstanten von Gl. (6) dem experimentellen Frequenzgang bei hohen Frequenzen an, so ergeben sich im weiteren Kurvenverlauf im allgemeinen schon ab

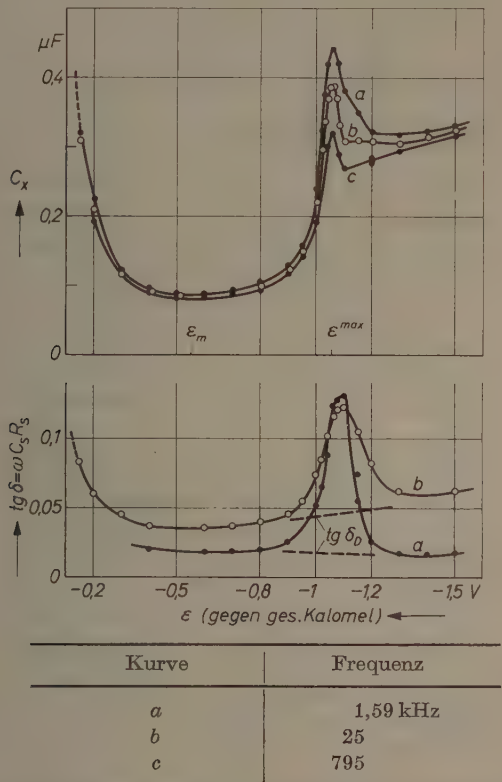
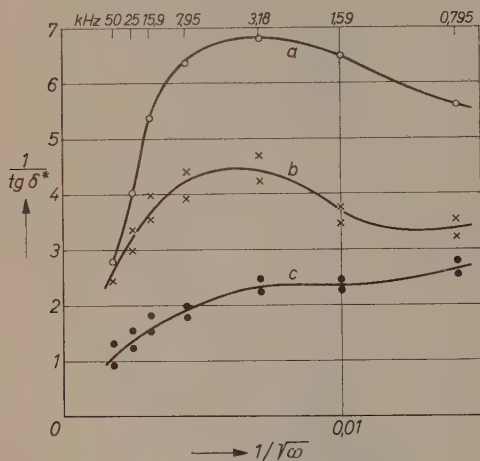


Abb. 11. $1 \cdot 10^{-3}$ m *N*-Oktylalkohol in 1,3 m NaClO_4 . Potentialabhängigkeit von C_x und $\text{tg } \delta$

~ 20 kHz Abweichungen von Gl. (6) nach unten; derartige Abweichungen sind für getrennt vom Adsorptionsschritt verlaufende Assoziationsvorgänge typisch. Die Adsorptionsaustauschgeschwindigkeit liegt hier in der Größenordnung 10^5 bis 10^6 s^{-1} , die Relaxationszeiten der zweidimensionalen Assoziation dürften etwa im Bereich $\sim 10^{-6}$ bis $\sim 10^{-3} \text{ s}$ liegen; nach 10^{-3} s ist nach anderweitigen Befunden

der Gleichgewichtszustand schon weitgehend erreicht⁶. Wesentlich ausgeprägtere Assoziationseffekte zeigen sich im Verlustfaktorspektrum von Di-*N*-Propylketon (Abb.10) und *N*-Oktylalkohol (Abb.12). In beiden Fällen durchläuft $1/\operatorname{tg} \delta^*$ im allgemeinen ein Maximum, welches nach halbquantitativen theoretischen Abschätzungen einem überwiegenden Einfluß von Assoziations-Zeitkonstanten



Kurve	ε (gegen ges. Kalomel)
a	— 1020 mV
b	— 1060 ($\sim C$ -Maximum)
c	— 1100 ($\sim \operatorname{tg} \delta$ -Maximum)

Abb. 12. $1 \cdot 10^{-3}$ m *N*-Oktylalkohol in 1,3 m NaClO_4 . Frequenzspektrum der/ kinetischen Verlustfaktors

in der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-2} s zuzuordnen ist. Beim Di-*N*-Propylketon ist die Hemmung des Adsorptionsschritts gut erfaßbar; die Adsorptionsaustauschgeschwindigkeit liegt hier in der Größenordnung 10^5 s^{-1} . Beim Oktylalkohol sind im Desorptionsbereich bereits gewisse Zeitgänge infolge langsamer Einstellvorgänge zu beobachten. Die kinetische Auswertbarkeit des Impedanzspektrums ist an die Voraussetzung eingestellten Adsorptionsgleichgewichts nicht gebunden, sofern nur die Messungen bei jeweils gleichem Alter der Grenzfläche vorgenommen werden.

⁶ Daß wir zunächst nur Größenordnungen von Reaktions-Austauschgeschwindigkeiten angeben, liegt weniger an der Meßgenauigkeit als an der Unbestimmtheit der Theorie, in der primär partielle Differentialkoeffizienten von Reaktionsgeschwindigkeiten einzelner Reaktionsschritte auftreten. Der Schluß von diesen experimentell zugänglichen Differentialkoeffizienten auf Reaktions-Austauschgeschwindigkeiten ist bei den vorliegenden Systemen zunächst nur näherungsweise möglich.

Buchbesprechungen

Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. Von H. NEFF.
Verlag R. Oldenbourg, München 1959. Mit 348 Bildern und 49 Tafeln,
447 Seiten. DM 73,—.

Das vorliegende Buch setzt sich aus Abschnitten zusammen, die man sonst bei derartigen Büchern nicht in dieser Art beieinander findet. Eine gute und verständliche Einführung in das theoretische Rüstzeug des Strukturforschers ist gekoppelt mit der eingehenden Beschreibung von Untersuchungsverfahren an Kristallpulvern, während die Einkristall-Untersuchungen gar nicht erörtert werden. Das Buch wendet sich daher vorwiegend an den Industriephysiker bzw. Chemiker, der meist nur Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen an vielkristallinen Proben zu machen hat, ohne über die hinreichende Sachkenntnis auf diesem Gebiet zu verfügen.

Nach einer kurzen Einführung in die Physik der Röntgenstrahlen und den technischen Aufbau von Röntgen-Feinstrukturanlagen werden ausführlich die Grundlagen der Kristallographie und der Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallgittern behandelt. Neben der Geometrie der Kristallgitter und den Beziehungen zwischen Netzebenen und Gitterrichtungen wird auch eine Einführung in die Symmetriellehre der Kristallgitter mit ihren 32 Kristallklassen und 230 Raumgruppen gegeben. Sehr ausführlich wird die stereographische Projektion besprochen. Bei der Röntgenstrahlbeugung steht die Beschreibung der Beugung am Einkristallgitter im Vordergrund. Die verschiedenartigen Einflüsse auf die Intensität der DEBYE-SCHERRER-Linien werden kurz besprochen, dem Strukturfaktor dabei jedoch ein breiter Raum gewidmet. Ausführlich wird der Gang einer Strukturbestimmung an Hand eines experimentellen Beispiels aus der Literatur behandelt.

Den theoretischen Kapiteln schließt sich die Beschreibung einer Reihe von Aufnahmemethoden von vielkristallinen Materialien an. Die verschiedenen Filmkammern, angefangen von der einfachen DEBYE-SCHERRER-Kammer bis zur monochromatisch arbeitenden GUINIER-Kammer werden ausführlich besprochen. In gleicher Ausführlichkeit werden die Zählrohrmethoden behandelt, mit anschaulichen Beispielen über die Einflüsse der Elektronik auf die registrierten Intensitätskurven. Die Indizierung von Pulveraufnahmen wird bis zur Anwendung bei Gittern mit drei unabhängigen Parametern (rhombische Kristallsysteme) behandelt. Die Methoden zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten werden eingehend diskutiert. Einige Hinweise über die qualitative und quantitative Analyse von Kristallpulvern und ein großes

Kapitel über die Bestimmung von Kristallitgrößen, Texturen und inneren Spannungen beschließen den experimentellen Teil. Ihm schließt sich noch ein Abschnitt über die Grundzüge der Kristallchemie mit der Beschreibung der wichtigsten Kristallstrukturen an.

Der Aufbau des Buches ist klar und übersichtlich. Bei der mathematischen Beschreibung der Beugungserscheinungen ist die vektorielle Darstellung vermieden worden, die Gleichungen sind daher für den mathematisch wenig gebildeten Leser leicht verständlich. Bei der Herleitung des LORENTZfaktors wird sich der Leser allerdings vergeblich bemühen, den Gedankengängen des Verfassers zu folgen. Als Schönheitsfehler sind noch eine Anzahl von Druckfehlern zu nennen, die jedoch leicht als solche erkenntlich sind. Im experimentellen Teil beschränkt sich der Verfasser, von einigen Ausnahmen abgesehen, auf die Beschreibung von Geräten derjenigen Firma, der er beruflich verbunden ist. Zahlreiche Werkbilder geben einen guten Eindruck vom apparativen Aufbau der verschiedenen Untersuchungsmethoden. Viele schematische Diagramme und Zeichnungen sowie Film- und Goniometeraufnahmen illustrieren den Text auf vorzügliche Weise. Das Buch wird daher sicher einen großen Leserkreis finden.

V. Gerold, Stuttgart-N

Elements of Solid State Theory. Von GREGORY H. WANNIER. Cambridge, University Press, 1959. 270 Seiten. Preis 35 sh.

Das Buch behandelt in knapper, souveräner und leicht verständlicher Darstellung einige wichtige Kapitel aus der Theorie der Festkörper. Die Kapitel Dynamik der Gitterschwingungen, Einelektronentheorie der Festkörper: Metalle, Elektronen in chemisch gesättigten Festkörpern: Halbleiter sowie Reibung in der Elektronendynamik: OHMSches Gesetz bilden das Herzstück des Buches. Die einführenden Kapitel Kristallgeometrie und Röntgenbeugung, weiter die Kapitel Kooperative Erscheinungen in Festkörpern sowie Festkörperkohäsion und Chemische Bindung sind demgegenüber kürzer gehalten und behandeln nur die Grundzüge der Theorie.

Das Ziel des Verfassers, einige der wichtigsten Gedanken klar herauszuarbeiten, die für die Festkörpertheorie spezifisch sind, ist so weitgehend erreicht, daß das Buch als eine exemplarische Einführung in die Festkörpertheorie anzusehen ist. Didaktisch gut ausgewählte Aufgaben und Literaturhinweise am Ende jedes Kapitels erleichtern ein tieferes Eindringen. Für die Darstellung ist ein Satz charakteristisch, mit dem der Verfasser — der selber wesentliche Beiträge zur Festkörpertheorie geliefert hat — ein Kapitel einführt: „Physikalische Theorien, die Festkörper behandeln, sind sehr schwer zu entwickeln, aber es ist nicht unmöglich, vorwärts zu kommen, wenn formelle theoretische Verfahren mit physikalischer Einsicht verbunden werden.“

Im Vorwort wendet sich der Verfasser besonders an fortgeschrittene Studenten und an Physiker oder Chemiker mit guter Allgemeinbildung, aber ohne spezielle Vorkenntnisse auf dem Gebiet der Kristallphysik. Darüber hinaus wird es aber auch gerade der Fachmann auf diesem Gebiete der Physik mit Gewinn und Genuß lesen.

Hans Christoph Wolf

Solid State Phys. Advances in Research and Applications, Supplements, Paramagnetic Resonance in Solids. Von WILLIAM LOW. Academic Press, New York, N. Y. 1960. Preis DM 31,50.

Seit den grundlegenden Arbeiten von ZAVOISKY aus dem Jahre 1946 über die Anwendung der Hochfrequenz-Technik auf die Untersuchung der Zeeman-Niveaus der Grundzustände paramagnetischer Substanzen hat die Methode der paramagnetischen Resonanzmessung zunehmende Bedeutung erlangt. Wesentliche Fortschritte bezüglich der experimentellen Methoden gehen unter anderem auf BLEANY, GRIFFITH und Mitarbeiter zurück, während die theoretischen Grundlagen weitgehend von PRYCE und Mitarbeitern ausgebaut wurden. Die Arbeiten dieser Gruppen sind daher in dem vorliegenden Buch besonders berücksichtigt.

Das Buch von Low, in dem im wesentlichen die theoretischen Grundlagen der paramagnetischen Resonanz sowie experimentelle Ergebnisse an Festkörpern behandelt werden, ist keine vollständige Monographie, obwohl die wichtigste Literatur weitgehend erfaßt ist. Vielmehr werden die fundamentalen Prinzipien anhand geschickt ausgewählter repräsentativer Arbeiten erläutert. Die für die Interpretation der Resultate paramagnetischer Resonanzmessungen notwendige, auf BETHE zurückgehende Kristallfeld-Theorie wird ausführlich dargelegt. Die Fruchtbarkeit dieser Theorie wird in Verbindung mit der Diskussion der paramagnetischen Resonanzspektren von Übergangsmetallionen aufgezeigt, die an Einkristallen von Substanzen aus der Eisengruppe, der Gruppe der seltenen Erden sowie der Urangruppe gemessen wurden. Ein Kapitel über Relaxationszeiten und Linienbreite sowie ein Abschnitt über paramagnetische Resonanzmessungen an Farbzentren (F- und V-Zentren) schließt sich an. Im letzten Kapitel findet man Betrachtungen über Spektrometer.

Der Verfasser geht auch kurz auf die optischen Spektren der Komplexionen der ersten Übergangsperiode ein, aus denen man die Lage der angeregten Zustände und damit die Kristallfeldstärke, ausgedrückt durch den von SCHLAPP und PENNEY eingeführten Parameter Dq (für oktaedrische Symmetrie), ermitteln kann. Für ein genaueres Verständnis der paramagnetischen Resonanzspektren ist die Kenntnis der Lage der höheren Zustände notwendig, da der Grundzustand häufig kein reiner Zustand ist und man infolge Spin-Bahn-Kopplung ein „intermixing“ des Grundzustandes mit höheren Zuständen berücksichtigen muß.

Eine Anzahl von übersichtlichen Tabellen, z. B. über Potentialfunktionen und Term aufspaltungen bei verschiedenen Symmetrien, von Matrixelementen für die Bestimmung der Lage der Energiezustände usw., sind dem auf diesem Gebiet Arbeitenden eine willkommene Hilfe.

Das sehr klar und übersichtlich geschriebene Buch schließt eine Lücke im Schrifttum und kann allen Physikern und Physikochemikern, die an paramagnetischen Resonanzmessungen interessiert sind, sowie auch dem interessierten fortgeschrittenen Studenten wärmstens empfohlen werden. Die knappe Darstellungsweise stellt allerdings an den Leser einige Ansprüche.

H. L. Schläfer, Frankfurt a. M.

Contributi teorici e sperimentali di polarografia a cura del Centro di Studio per la Polarografia. Vol. 4°, 1959, (p. 362, tab., fig.) L. 2.500.

Der vorliegende Band IV der Beiträge zur Polarographie — herausgegeben vom Consiglio Nazionale delle Ricerche — geht, wie seine Vorgänger, von einem Tätigkeitsbericht des Centro di Studio per la Polarografia in Padua aus. Da sich die Tätigkeit des Centro einerseits auf die Durchführung von Forschungsaufgaben, andererseits auf die Abhaltung von Ausbildungskursen erstreckt — so findet alljährlich neben den Sommerkursen der Universität Padua in Brixen ein polarographischer Kurs verbunden mit einer wissenschaftlichen Vortragsreihe statt —, bringen die Bände sowohl Berichte über Forschungsergebnisse als auch über Vorträge.

In zwei Beiträgen gibt G. SEMERANO, der Direktor des Centro, diesmal einen Überblick über die Publikationen seines Institutes im Zeitraum 1952 bis 1958 (105 zitierte Arbeiten) und über die in diesem Zeitabschnitt gehaltenen Kurse (Vortragsthemen und Teilnehmerlisten werden gebracht). Der Hauptteil umfaßt Abhandlungen und Arbeiten zur Methodik, zur analytischen Bestimmung und zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens von anorganischen und organischen Stoffen und zur Elektrodenkinetik. Eine Reihe namhafter Autoren kommt darin zu Wort.

Es ist die Tendenz zu erkennen, daß die „Contributi“ sich mehr und mehr von einem Rechenschaftsbericht einer Institution zu einem Fortschrittsbericht der Polarographie ganz allgemein entwickelt. Waren schon die vorangegangenen Bände für auf polarographischem Gebiet forschend Tätige eine nicht übergehbare Informationsquelle, so werden dieser Band und die folgenden zweifellos einen stets sich erweiternden Interessentenkreis finden.

L. Holleck

Autorenregister von Band 26

- BECKER, F., und SPALINK, F., Untersuchung des zeitlichen Ablaufes chemischer Reaktionen durch kalorimetrische Messungen. 1.
- BERSIS, D. S., Polyphenol-Chemilumineszenz mit Xanthenfarbstoffen. 359.
- BONNE, U., GREWER, TH., und WAGNER, H. GG., Messungen in der Reaktionszone von Wasserstoff-Sauerstoff- und Methan-Sauerstoff-Flammen. 93.
- BORUCKI, L., s. MAIER, W., DISCHLER, B., MANOGG, P., und RIESEBERG, H.
- BRIEGLEB, G., LIPTAY, W., und CANTNER, M., Die Wechselwirkung zwischen aromatischen Polynitroverbindungen und aliphatischen Aminen, I. *s*-Trinitrobenzol und Piperidin in Acetonitril. 55.
- CANTNER, M., s. BRIEGLEB, G., und LIPTAY, W.
- DISCHLER, B., s. MAIER, W., BORUCKI, L., MANOGG, P., und RIESEBERG, H.
- FIELDING, P., s. WEISS, K., und KRÖGER, F. A.
- FRUWERT, J., s. GEISELER, G.
- GEISELER, G., und FRUWERT, J., Über das Assoziationsverhalten stellungs-isomerer *n*-Alkanoxime. 111.
- , und RÄTZSCH, M., Über das thermische Gleichgewicht der Umlagerungsreaktion Methylnitrit \rightleftharpoons Nitromethan. 131.
- GERISCHER, H., Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern. I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten. 223.
- , Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern. II. Metall-Elektroden. 325.
- GREWER, TH., s. BONNE, U., und WAGNER, H. GG.
- HUTNAGEL, W., s. SEEL, F.
- HUHN, P., Der Vierstufenmechanismus der Kettenreaktionen. V. Diskussion des BODENSTEINSCHEN Prinzips im Rahmen der Methode des Vierstufen-Mechanismus. 289.
- JOSHI, S. K., s. MITRA, S. S.
- KAESCHE, H., Anodischer Grenzstrom und Lochfraß von Aluminium in alkalischen Neutralsalzlösungen. 138.
- KLEINPAUL, W., Berechnung von Aktivierungsenergien. Teil I. Einführung. 313.
- KÖNIG, E., und SCHLÄFER, H. L., Absorptionsspektren und Lösungsverhalten von Nichtelektrolytkomplexen mit Pyridinliganden vom Typ ($Me^{n+}X_npy_n$) 371.
- KRAMER, J., Untersuchungen chemischer Reaktionen an Festkörperoberflächen. II. Reaktionen an Luft, mit Wasser und zwischen festen Partnern. 300.
- KRÖGER, F. A., s. WEISS, K., und FIELDING, P.
- KRÜCKE, E., Über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. II. Die Bestimmung des Konzentrationskoeffizienten k_2 . 202.
- , und LEY, H., Über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. I. Die Bestimmung des linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 aus der MATANO-Konzentration. 187.

- LEY, H., s. KRÜCKE, E.
- LIPTAY, W., s. BRIEGLEB, G., und CANTNER, M.
- LORENZ, W., Impedanzmeßanordnung zur Untersuchung von Elektrodenreaktionen bei hohen Frequenzen. 424.
- LUTHER, H., und ZILL, H., Zur photometrischen Bestimmung von RAMAN-Intensitäten flüssiger Ein- und Mehrkomponenten-Systeme. I. Apparatur und Grundlagen der Intensitätsmessung. 404.
- MAIER, W., BORUCKI, L., DISCHLER, B., MANOGG, P., und RIESEBERG, H., Untersuchungen zur Kinetik der Assoziation von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol mittels Ultraschallabsorption. 27.
- MANOGG, P., s. MAIER, W., BORUCKI, L., DISCHLER, B., und RIESEBERG, H.
- MITRA, S. S., and JOSHI, S. K., Normal Vibrations of Plane Symmetrical XY_4Z_4 Molecule. 214.
- PETER, W., s. ZANKER, V.
- RÄTZSCH, M., s. GEISELER, G.
- RAMMENSEE, H., s. ZANKER, V.
- REUSMANN, G., s. SUHRMANN, R., WEDLER, G., und WILKE, H.-G.
- RIESEBERG, H., s. MAIER, W., BORUCKI, L., DISCHLER, B., und MANOGG, P.
- ROOTSAERT, W. J. M., and SACHTLER, W. M. H., Interaction of Formic Acid Vapour with Tungsten 16.
- SACHTLER, W. M. H., s. ROOTSAERT, W. J. M.
- SCHIELE, C., s. WEINER, R.
- SCHLÄFER, H. L., s. KÖNIG, E.
- SPALINK, F., s. BECKER, F.
- SEEL, F., und HUFNAGEL, W., Die Essigsäure-Katalyse der Diazotierung von Anilin. 269.
- SUHRMANN, R., WEDLER, G., WILKE, H.-G., und REUSMANN, G., Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Nickel- und Kupferfilmen von 100 bis 2000 Å Schichtdicke. 85.
- WAGNER, H. GG., s. BONNE, U., und GREWER, TH.
- WEDLER, G., s. SUHRMANN, R., WILKE, H.-G., und REUSMANN, G.
- WEHEFRITZ, V., Untersuchungen am System Kupfer—Schwefel. 339.
- WEINER, R., und SCHIELE, C., Elektronenbeugungsuntersuchungen an Kathodenfilmen bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure. 248.
- WEISS, K., FIELDING, P., und KRÖGER, F. A., Untersuchungen an kupferdotiertem Wismuttellurid Bi_2Te_3 . 145.
- WILKE, H.-G., s. SUHRMANN, R., WEDLER, G., und REUSMANN, G.
- WILLI, A. V., Thermodynamische Ionisationskonstanten aromatischer Säuren mit dem Trimethylammonio-Substituenten. 42.
- ZANKER, V., und PETER, W., Über das photochemische Verhalten von Fluorescein- und Acridinfarbstoffen. 159.
- , und RAMMENSEE, H., Absolute Fluoreszenz- und Phosphoreszenzquantenausbeuten bei verschiedenen Acridin- und Fluoreszeinfarbstoffen. 168.
- ZILL, H., s. LUTHER, H.

